

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών



Τομέας Φυσικής

**Προσομοίωση Monte Carlo και στατιστική μελέτη μηχανισμών αγωγιμότητας σε σύνολα
νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε διατάξεις αισθητήρων**

Διπλωματική εργασία

του

Μάζαρη Στέφανου

Επιβλέπων: Τσουκαλάς Δημήτριος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών



Τομέας Φυσικής

**Προσομοίωση Monte Carlo και στατιστική μελέτη μηχανισμών αγωγιμότητας σε σύνολα
νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε διατάξεις αισθητήρων**

Διπλωματική εργασία

του

Μάζαρη Στέφανου

Εγκρίθηκε απο την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Τσουκαλάς Δημήτριος

Ράπτης Ιωάννης

Τσέτσερης Λεωνίδας

Καθηγητής ΕΜΠ

Καθηγητής ΕΜΠ

Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Ευχαριστίες

Κατ' αρχάς θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Τσουκαλά Δημήτρη Καθηγητή ΕΜΠ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τη συνολική του καθοδήγηση αλλά και την άμεση ανταπόκριση του στην ανάληψη του θέματος.

Ακόμα, ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου Προηγμένων Υλικών και Μικρο-Νανοδιατάξεων του Τομέα Φυσικής για την προθυμία και την βοήθεια τους ,και ειδικά: Τον υποψήφιο διδάκτορα ΕΜΠ Παναγιώτη Μπούσουλα , που όλο το διάστημα της εκπόνησης αυτής της εργασίας με καθοδήγησε , με βοήθησε και μου μεταλαμπάδευσε κάποιες απο τις γνώσεις του. Η συνολική του υποδειγματική επίβλεψη υπήρξε καθοριστική στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα. Τον δρ. Βαγγέλη Σκοτάδη και τον μεταπτυχιακό φοιτητή Βαγγέλη Ασλανίδη για τη βοήθεια τους όποτε χρειάστηκε.

Τους φίλους και τους συμφοιτητές μου, για όλα αυτά τα χρόνια που περάσαμε παρέα.

Τέλος ,τη μητέρα μου, για την συνολική και αμέριστη στήριξη της.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του μηχανισμού αγωγιμότητας σε σύνολα νανοσωματιδίων που δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως διατάξεις μικροαισθητήρων. Στα πλαίσια αυτά, μοντελοποιήθηκε σε γλώσσα MATLAB διάταξη που προσομοιώνει το υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποτίθενται, με μέθοδο Monte Carlo, τα νανοσωματίδια.

Η εργασία μπορεί να χωριστεί σε τρία κυρίως μέρη: Το πρώτο μέρος(κεφάλαια 1-3) που αποτελεί το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας, το δεύτερο (κεφάλαιο 4 και παράρτημα Α) που είναι η περιγραφή της προσομοίωσης και η παράθεση του αλγόριθμου, και τέλος το τρίτο (κεφάλαιο 5) που αποτελείται από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Αναλυτικότερα, στο πρώτο μέρος γίνεται μια εισαγωγή στους αισθητήρες, τους μικροαισθητήρες και τα βασικά χαρακτηριστικά που τους διέπουν καθώς και τη φυσική που διέπει τους αισθητήρες παραμόρφωσης. ενώ στη συνέχεια αναλύονται θέματα γύρω από τη νανοτεχνολογία και τα νανοσωματίδια, επικεντρώνοντας στους μηχανισμούς αγωγιμότητας του ρεύματος σε δίκτυα νανοσωματιδίων. Τέλος, πειραγράφουμε τη θεωρία της διαφυγής (percolation theory). Στο δεύτερο μέρος αναλύεται η υλοποίηση του προγράμματος του οποίου ο αλγόριθμος παρατίθεται και σε παράρτημα στο τέλος της εργασίας και τέλος, στο τρίτο μέρος, πραγματοποιούνται μια σειρά προσομοιώσεων μέσω του προγράμματος, παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτών ενώ ακόμα επιχειρείται η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Abstract

The scope of this dissertation is the study of the conductivity mechanisms in nanoparticles assemblies , which can be used in nanosensors devices. For this reason, a model that simulates the substrate on which the nanoparticles are deposited was made, in MATLAB programming language. The deposit follows the Monte Carlo method.

We may divide the dissertation into three parts: The first one (chapters 1-3) comprises the physics and mathematics background , the second one (chapter 4 and appendix A) describes the simulation and the algorithm while the last one (chapter 5) represents all the outcomes of the simulations.

In detail, in the first part, an introduction into sensors and nanosensors theory is made while in addition nanotechnology and nanoparticles subjects are discussed, concentrating in conductivity mechanisms in nanoparticles assemblies. In chapter 3, Percolation Theory is cited. In the second part , the algorithm creation is thoroughly explained (the algorithm itself can be found in the Appendix A). Finally, in the third part, the simulations are taking place, the outcomes are presented as well as a statistical analysis was performed.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στους αισθητήρες

1.1.	Οι αισθητήρες σε συστήματα μέτρησης	1
1.2.	Η δομή ενός συστήματος μέτρησης	1
1.3.	Χαρακτηριστικά των αισθητήρων	2
1.4.	Μικροαισθητήρες-MEMS	7
1.5.	Αισθητήρες μεταλλικών νανοσωματιδίων	8
1.6.	Νανοαισθητήρες παραμόρφωσης	9
1.7.	Αισθητήρας υπό καμπτική τάση	9
1.8.	Η παραμόρφωση (ϵ)	10
1.9.	Ο μετρητικός Παράγοντας παραμορφωση ϵ	12
1.10.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	13

Κεφάλαιο 2 Νανοτεχνολογία και νανοσωματίδια

2.1.	Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία	15
2.2.	Η επίπτωση της μετάβασης στην νανοκλίμακα	16
2.3.	Μεταλλικά νανοσωματίδια	17
2.4.	Μέγεθος και λόγος Επιφάνειας / Όγκου	17
2.5.	Μέθοδοι σύνθεσης/παραγωγής νανοσωματιδίων	18
2.6.	Μηχανισμοί αγωγιμότητας	21
2.7.	Φαινόμενα Σήραγγας	22
2.8.	Επίδραση φαινομένων φόρτισης	26
2.9.	Δίκτυα νανοσωματιδίων με τυχαίες αντιστάσεις	28
2.10	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	30

Κεφάλαιο 3 Θεωρία Διαφυγής (Percolation Theory)

3.1.	Εισαγωγή στη Θεωρία Διαφυγής	31
3.2.	Βασικοί ορισμοί	31
3.3.	Αλγόριθμοι-προσομοιώσεις Monte Carlo	36
3.4.	Εφαρμογές	37
3.5.	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	38

Κεφάλαιο 4 Περιγραφή αλγορίθμου προσομοίωσης αισθητήρα νανοσωματιδίων και υλοποίηση

4.1	Εισαγωγή	39
4.2	Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων	39
4.3	Καθορισμός αρχικών συνθηκών	51
4.4	Εφαρμογή μηχανικής τάσης στον αισθητήρα	51

Κεφάλαιο 5 Παρουσίαση αποτελεσμάτων και στατιστική ανάλυση

5.1	Εισαγωγή	53
5.2	Μελέτη της σχέσης κρίσιμης τιμής διαφυγής P_c και επικάλυψης	53
5.3	Μελέτη σχέσης επικάλυψης και γεγονότων φαινομένου σήραγγας	56
5.4	Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων με σταθερή διάμετρο	58
5.5	Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων (κανονική κατανομή)	69
5.6	Προσομοίωση εφαρμογής καμπτικής μηχανικής τάσης στη διάταξη	81
5.7	Μελέτη εξάρτησης της θερμοκρασίας και συνολικής αντίστασης των αγώγιμων μονοπατιών	85
5.8	Μελέτη της συμπεριφοράς της αντίστασης με εισαγωγή πολυμερών διηλεκτρικών ανάμεσα στα νανοσωματίδια	87
	Συμπεράσματα και προτάσεις	89
	Πηγές εικόνων	91
	Παραρτήμα Α Αλγόριθμος σε MATLAB	92

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1 Βασική δομή ενός μετρητικού συστήματος	2
Εικόνα 2 Επίδραση υστέρησης-βρόγχος υστέρησης	4
Εικόνα 3 Η γραμμικότητα του αισθητήρα	5
Εικόνα 4 Χαρακτηριστική ολίσθηση μηδενός αισθητήρα πίεσης	7
Εικόνα 5 Απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων υπό μηχανική τάση	10
Εικόνα 6 Εικόνα από τον προσομοιούμενο αισθητήρα υπο κάμψη	11
Εικόνα 7 Σχηματική αναπαράσταση υπολογισμού παραμόρφωσης	12
Εικόνα 8 Διάμετρος συσωμάτων Cu και Au ως συνάρτηση των αριθμών των ατόμων	18
Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων μεθόδων παραγωγής νανοσωματιδίων	21
Εικόνα 10 Ενεργειακά διαγράμματα για μία ζεύξη σήραγγας	23
Εικόνα 11 Σχηματική αναπαράσταση ισοδύναμου κυκλώματος ζεύξης σήραγγας	26
Εικόνα 12 Αγωγή νανοσωματίδιο ακτίνας R διαχωρισμένο από αγωγή περιβάλλον	27
Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση διπλών πάνω στο υπόστρωμα νανοσωματιδίων	29
Εικόνα 14 Διαφυγή σε 2διάστατο τετραγωνικό πλέγμα γραμμικού μεγέθους $L=5$.	32
Εικόνα 15 Σύστημα σε κατάσταση διαφυγής, με $p \geq p_c$	33
Εικόνα 16 Παραδείγματα πλεγμάτων	34
Εικόνα 17 Περίπτωση $p \geq p_c$ αφού κάποιο σύμπλεγμα συνδέει τις δύο πλευρές	35
Εικόνα 18 Διαφυγή σε τετραγωνικό πλέγμα (2D) πλευράς $L=150$.	36
Εικόνα 19 Θεωρία διαφυγής και αντίστοιχες μεταβολές φάσης που λαμβάνουν χώρα	37
Εικόνα 20 Επικάλυψη νανοσωματιδίων για διάσταση $100 \times 100 \text{ nm}$	40
Εικόνα 21 $400 \times 400 \text{ nm}$ για 67% και 78%, νανοσωματίδια μεγέθους διαμέτρου 1 ως 5 nm	43
Εικόνα 22 $300 \times 300 \text{ nm}$ με 63% και 800×800 με 71% επικάλυψη	44
Εικόνα 23 16 αγωγή μονοπάτια (με μάυρο) για διάταξη 200×100 και 70% επικάλυψη	46
Εικόνα 24 33 αγωγή μονοπάτια (με μάυρο) για διάταξη 200×100 και 85% επικάλυψη	46
Εικόνα 25 Αγωγή μονοπάτια, $600 \times 600 \text{ nm}$, 75% επικάλυψη. Πλήθος μονοπατιών: 65	49
Εικόνα 26 Η μοντελοποιούμενη παραμόρφωση λόγω κάμψης	52
Εικόνα 27 Μοντελοποίηση της προσομοίωσης 1	58
Εικόνα 28 Γράφημα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου	61
Εικόνα 29 Επικάλυψεις 55%, 65%, 75% και 85% αντίστοιχα	62
Εικόνα 30 Αγωγή μονοπατία για 75%, 80%, 90% επικάλυψη	63
Εικόνα 31 400×400 κανονική κατανομή, 70% επικάλυψη, 13 αγωγή μονοπάτια	70
Εικόνα 32 600×600 για 67, 70, 73, και 76% επικάλυψη	74
Εικόνα 33 Αγωγή μονοπάτια για διαστάσεις $1 \times 4 \mu\text{m}$	80
Εικόνα 34 Η προσομοιούμενη διάταξη υπό κάμψη	81
Εικόνα 35 Η κατεύθυνση της δύναμης σύμφωνα με το κόκκινο βέλος	81
Εικόνα 36 Αγωγή μονοπάτια υπο κάμψη	84

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στους αισθητήρες

1.1 Οι αισθητήρες σε συστήματα μέτρησης

Μέτρηση είναι ο προσδιορισμός ενός μεγέθους (ή ποσού) βάσει ενός μεγέθους αναφοράς του ίδιου τύπου, που χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται πάντα κατάλληλα συστήματα μέτρησης. [5]

Αρχικά τα συστήματα μέτρησης βασίζονταν σε χειροκίνητες ή μηχανικές μεθόδους για την πραγματοποίηση της μέτρησης, όμως με την εξέλιξη της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών, η συντριπτική πλειοψηφία των μετρήσεων πλέον βασίζεται στην μετατροπή ενός φυσικού μεγέθους (πχ. θερμοκρασία) στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα (τάση), κάτι το οποίο είναι πρόσφορο αφού το ηλεκτρικό σήμα υπόκειται εύκολα σε διαδικασίες ενίσχυσης, φιλτραρίσματος, μεταφοράς (σε μεγάλες αποστάσεις) απεικόνισης, αλλά και αποθήκευσης.

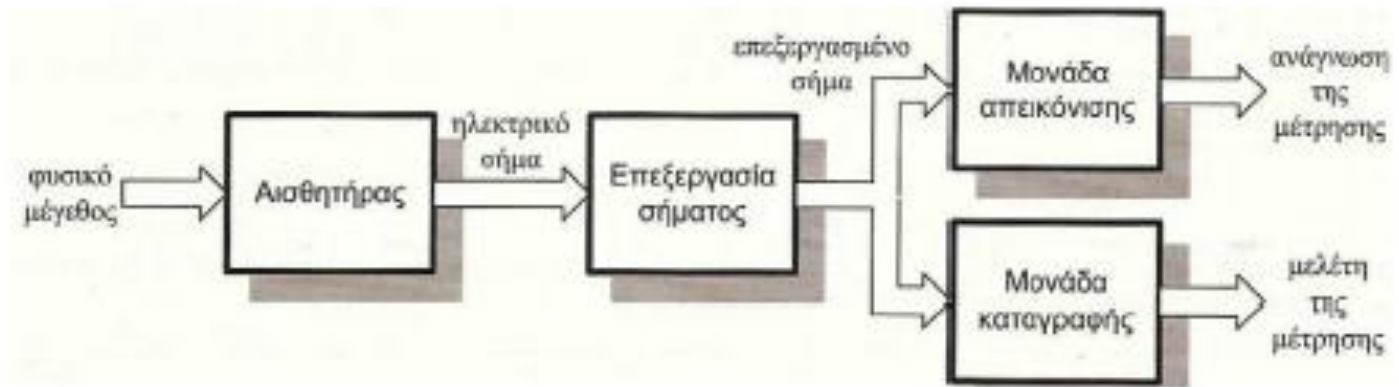
Την μετατροπή του φυσικού μεγέθους σε ηλεκτρικό σήμα αναλαμβάνει μια ηλεκτρονική μονάδα που ονομάζεται αισθητήρας (sensor). Τα συστήματα μέτρησης αποτελούνται από αναλογικά ή /και ψηφιακά ηλεκτρονικά στοιχεία. Βασικά δομικά στοιχεία όλων των ηλεκτρονικών συστημάτων μέτρησης είναι οι αισθητήρες, οι οποίοι αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ του μετρούμενου φαινομένου και του συστήματος μέτρησης.

Οι αυξημένες τεχνολογικές, επιστημονικές και βιομηχανικές ανάγκες έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη πολυάριθμων αισθητήρων για πολύ μεγάλο αριθμό φυσικών μεγεθών καθώς και στη συνεχή βελτίωση των ιδιοτήτων των παλαιότερων αισθητήρων και των αντίστοιχων ηλεκτρονικών διατάξεων (που αποτελούν το σύστημα μέτρησης). Τέλος, εξαιτίας των προφανών πλεονεκτημάτων που παρέχουν τα ψηφιακά ηλεκτρονικά συστήματα, το μεγαλύτερο μέρος των συστημάτων μέτρησης πλέον αποτελείται και βασίζεται σε ψηφιακά ηλεκτρονικά (CPUs, μικροεπεξεργαστές, μικροελεγκτές κλπ).

Τα ψηφιακά αυτά συστήματα προσφέρουν πολύ μεγάλη ακρίβεια, μεγάλες δυνατότητες επεξεργασίας του σήματος, μειωμένα ή ανύπαρκτα σφάλματα παρατηρητή-ανθρώπινου παράγοντα, και φυσικά αναλλοίωτη στο χρόνο αποθήκευση των μετρήσεων. [1]

1.2 Η δομή ενός συστήματος μέτρησης

Η δομή ενός συστήματος μέτρησης εικονίζεται στο σχήμα 1. Ηλεκτρικό σήμα, που αντιστοιχεί στη μετρούμενη ποσότητα, παρέχεται από τον αισθητήρα ή μετατροπέα φυσικών μεγεθών (transducer). Κατά ένα αυστηρότερο ορισμό, αισθητήριο μέρος θεωρείται μόνο η διάταξη ανίχνευσης του φυσικού μεγέθους ενώ ως μετατροπέας ένα πλήρες σύστημα που περιλαμβάνει τη συσκευή ανίχνευσης και ηλεκτρονικά κυκλώματα προσαρμογής και μορφοποίησης του σήματος από το αισθητήριο.



Εικόνα 1 Βασική δομή ενός μετρητικού συστήματος

Η τάση των κατασκευαστών σήμερα είναι να παρέχουν ολοκληρωμένα μετρητικά στοιχεία τα οποία περιλαμβάνουν τη διάταξη ανίχνευσης του φυσικού μεγέθους μαζί με ηλεκτρονικά κυκλώματα μορφοποίησης του ηλεκτρικού σήματος. Έτσι, τα δύο πρώτα μέρη στο γενικό σύστημα μέτρησης τείνουν να ενοποιηθούν. Το σύστημα προσαρμογής (conditioner) είτε είναι ενσωματωμένο με το αισθητήριο είτε ανεξάρτητο συνδέεται από την πλευρά της εισόδου με το αισθητήριο ενώ ακόμα παρέχει στην πλευρά της εξόδου ένα ηλεκτρικό σήμα κατάλληλο για τη μετάδοση στο σύστημα επεξεργασίας. Χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος μέτρησης είναι τα εξής:

- Μεγάλη ευαισθησία
- Μικρή κατανάλωση ισχύος
- Μεγάλη ταχύτητα αποκρίσης
- Εύκολη μετάδοση του σήματος εξόδου σε απόσταση
- Υψηλή αξιοπιστία

1.3 Χαρακτηριστικά των αισθητήρων

Κάθε αισθητήρας χαρακτηρίζεται από ορισμένα στατικά χαρακτηριστικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν:

- (i) την αξιολόγηση της ποιότητας του αισθητήρα και
- (ii) την επιλογή του κατάλληλου αισθητήρα για κάθε πιθανή εφαρμογή μέτρησης.

1. Ακρίβεια:

Η ακρίβεια (accuracy) εκφράζει το βαθμό ελευθερίας του αισθητήρα από τυχαία σφάλματα. Αν πραγματοποιήσουμε μεγάλο αριθμό μετρήσεων σε έναν αισθητήρα υψηλής ακρίβειας, τότε η διασπορά των μετρήσεων θα είναι μικρή. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η ακρίβεια δεν έχει σχέση με την πιστότητα, έννοιες που συχνά συγχέονται. Ένας αισθητήρας ακριβείας μπορεί να έχει κακή πιστότητα. Μετρήσεις που δεν έχουν την αναμενόμενη πιστότητα από έναν αισθητήρα (ακριβείας), σημαίνει ότι

υπόκεινται σε συστηματικά σφάλματα. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού αποτελεί η βαθμονόμηση (διακρίβωση) του αισθητήρα.

2. Πιστότητα:

Η πιστότητα σχετίζεται με το κατά πόσο το αποτέλεσμα που δίνει ο αισθητήρας πλησιάζει την φυσική πραγματικότητα ενώ συνήθως δίνεται ως ποσοστό επί του εύρους λειτουργίας του αισθητήρα [5]. Συνεπώς όταν επιλέγεται ένας αισθητήρας για μία μέτρηση, κατάλληλος θα θεωρείται εκείνος ο οποίος έχει το ο εύρος λειτουργίας του κοντινότερο δυνατό στο εύρος των μετρούμενων τιμών, ούτως ώστε να πετυχένται μέγιστη πιστότητα των μετρήσεων.

3. Βαθμονόμηση:

Βαθμονόμηση (calibration) είναι ουσιαστικά ο καθορισμός της συνάρτησης μεταφοράς ενός αισθητήρα . Η γνώση της συνάρτησης μεταφοράς είναι απαραίτητη κατά τη διαδικασία των μετρήσεων, ούτως ώστε μετρώντας την τιμή του ηλεκτρικού σήματος εξόδου που παράγει ο αισθητήρας να υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Η βαθμονόμηση γίνεται ως εξής: Μετράμε με τον αισθητήρα γνωστές και προκαθορισμένες τιμές ενός φυσικού μεγέθους και παίρνοντας τιμές του ηλεκτρικού σήματος εξόδου, πραγματοποιούμε τη βαθμονόμηση. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ακρίβεια της συνάρτησης; μεταφοράς του αισθητήρα επιδρά στην ακρίβεια των μετρήσεων.

4. Νεκρή ζώνη:

Νεκρή ζώνη (dead-zone, dead-band), ονομάζεται η περιοχή μετρήσεων (συνήθως γύρω από το μηδέν) για την οποία ο αισθητήρας δεν αποκρίνεται στις μεταβολές της μετρούμενης ποσότητας.

5. Διαστάσεις:

Οι διαστάσεις ενός αισθητήρα είναι το ίδιο το φυσικό του μέγεθος

6. Ολίσθηση:

Ολίσθηση (drift) ονομάζεται η (αργή) μεταβολή του σήματος εξόδου του αισθητήρα, ενώ το μετρούμενο μέγεθος παραμένει αμετάβλητο. Παράγοντες που ενδεχόμενα οφείλονται είναι η θερμοκρασία ή η υγρασία. Ακόμα υπάρχει η μακροχρόνια ολίσθηση ,που ονομάζεται η μεταβολή των χαρακτηριστικών του αισθητήρα μετά μεγάλο διαστημα. Συνήθως συμβαίνει λόγω διάβρωσης τμημάτων του αισθητήρα, ρύπανση του ή και αστοχία των υλικών κατασκευής[7].

7. Σφάλμα:

Σφάλμα είναι η διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη και τη πραγματική τιμή μίας μετρούμενης ποσότητας. Τα σφάλματα συχνά εκφράζονται επί τοις εκατό (%), οπότε τότε αποτελούν και την ακρίβεια του συστήματος.

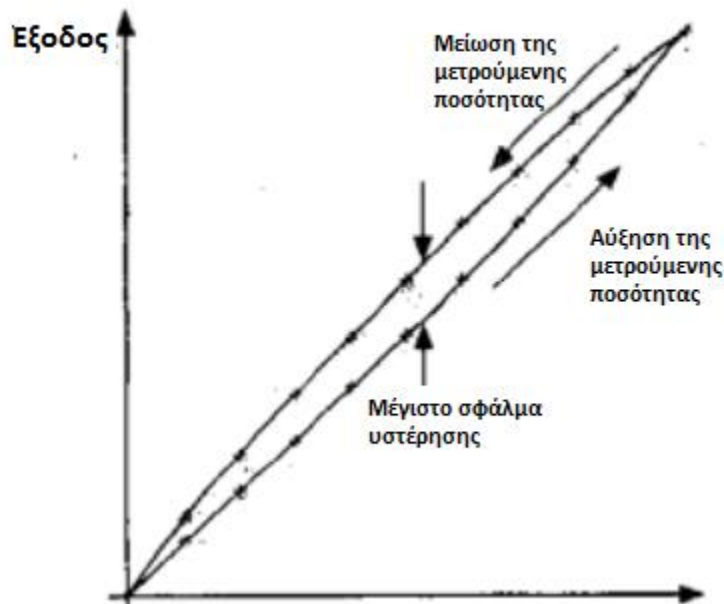
8. Υστέρηση:

Η υστέρηση ουσιαστικά προκαλεί αλλαγές στη τιμή έξοδου όταν αντιστρέφεται η

κατεύθυνση της εισόδου παράγοντας σφάλμα ενώ ακόμα επηρεάζεται η ακρίβεια της συσκευής. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η επίδραση της υστέρησης σε γράφημα. Η είσοδος του αισθητήρα αυξάνεται (με σταθερό βήμα), έως ότου φτάσει τη μέγιστη δυνατή τιμή, όπου μειώνεται με τον ίδιο τρόπο για να λάβει ξανά τη τιμή μηδέν. Από το σχήμα γίνεται σαφής η διαφορά που υπάρχει στην έξοδο του αισθητήρα, για αύξηση και μείωση της μετρούμενης τιμής. Η υστέρηση προκαλείται από παράγοντες όπως η μηχανική τάση και η τριβή, η χαλάρωση των συστημάτων γραναζιών και σε συστήματα κοχλιών.

9. Καθυστερήση:

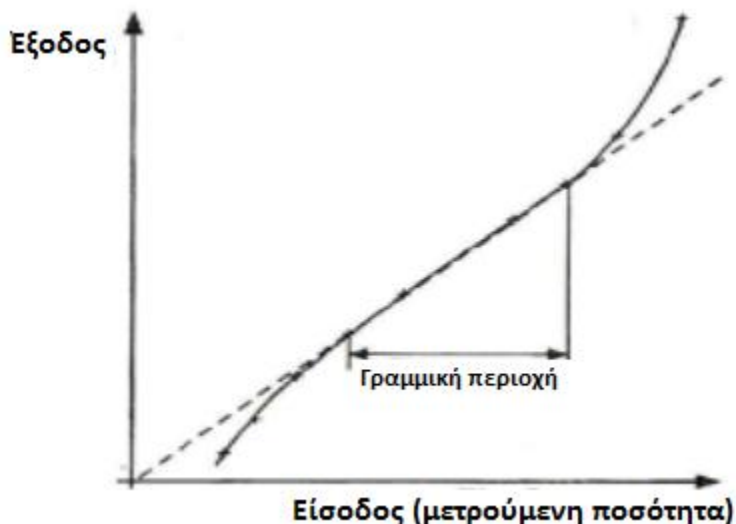
Καθυστερήση (lag) ονομάζεται η υστέρηση μεταβολής της τιμής εξόδου τους αισθητήρα όταν αλλάζει η είσοδος του. Μονάδα μέτρησης της υστέρησης είναι το second (δευτερόλεπτο).



Εικόνα 2 Επίδραση υστέρησης-βρόγχος υστέρησης

10. Γραμμικότητα:

Έστω το γράφημα τιμών της εισόδου ενός αισθητήρα με αυτές τις εξόδου. Η Γραμμικότητα (linearity) του αισθητήρα εξαρτάται από το κατά πόσο προσεγγίζει ευθεία γραμμή το γράφημα αυτό. Ένας αισθητήρας δύναται να είναι γραμμικός μόνο σε μία περιοχή τιμών εισόδου όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.3.



Εικόνα 3 Η γραμμικότητα του αισθητήρα

11. Χρόνος ζωής (λειτουργίας):

Ο χρόνος ζωής ή λειτουργίας (operating life) ενός είναι ο χρόνος για τον οποίο αναμένεται να λειτουργεί ακολουθώντας τις προδιαγραφές του. Έχει είτε μονάδες χρόνου είτε περιγράφεται από τον αριθμό των επιτυχών κύκλων λειτουργίας.

12. Εύρος:

Το εύρος λειτουργίας (operating range) είναι με τα όρια εντός των οποίων η συσκευή λειτουργεί αξιόπιστα. Εκφράζεται συνήθως με μια ελάχιστη/μέγιστη.

13. Αποκριση:

Η αποκριση (response) είναι ο χρόνος που απαιτείται για να δώσει ο αισθητήρας την τιμή εξόδου για κάποια είσοδο. Μονάδα μέτρησης έχει το second (δευτερόλεπτα).

14. Διακριτική ικανότητα:

Η διακριτική ικανότητα (resolution) που ένας αισθητήρας μετρά ένα φυσικό μέγεθος είναι η μικρότερη μεταβολή της τιμής της εισόδου που μπορεί να ανιχνεύσει.

15. Ευστάθεια:

Ευστάθεια (stability) ορίζεται ως η ικανότητα της συσκευής να δίνει σταθερή τιμή εξόδου όταν δεν μεταβάλλεται η τιμή εισόδου ,σε μακρά χρονικά διαστήματα.

16. Στατικό σφάλμα:

Το στατικό σφάλμα (static error) είναι ένα σταθερό σφάλμα που υπεισέρχεται σε ολόκληρο το εύρος τιμών εισόδου του αισθητήρα. Όταν το σφάλμα είναι γνωστό, μπορεί να αντισταθμιστεί με αποτέλεσμα τη διατήρηση της ποιότητας της μέτρησης.

17. Ανοχή

Η ανοχή (tolerance) ενός αισθητήρα είναι το μέγιστο σφάλμα που μπορεί να δώσει. Ανάλογα με τη φύση της συσκευής μπορεί συχνά να αναφέρεται η ανοχή αντί της ακρίβειας στις προδιαγραφές

18. Ευαισθησία:

Η ευαισθησία (sensitivity) είναι η σχέση μεταξύ των μεταβολών των τιμών εισόδου και των επακόλουθων μεταβολών των τιμών εξόδου, υπό συγκεκριμένες συνθήκες. (1)

$$\text{Ευαισθησία} = \frac{M.T.\Sigma - E.T.E\Xi.}{M.T.E - E.T.E\Sigma.} \quad (1.1)$$

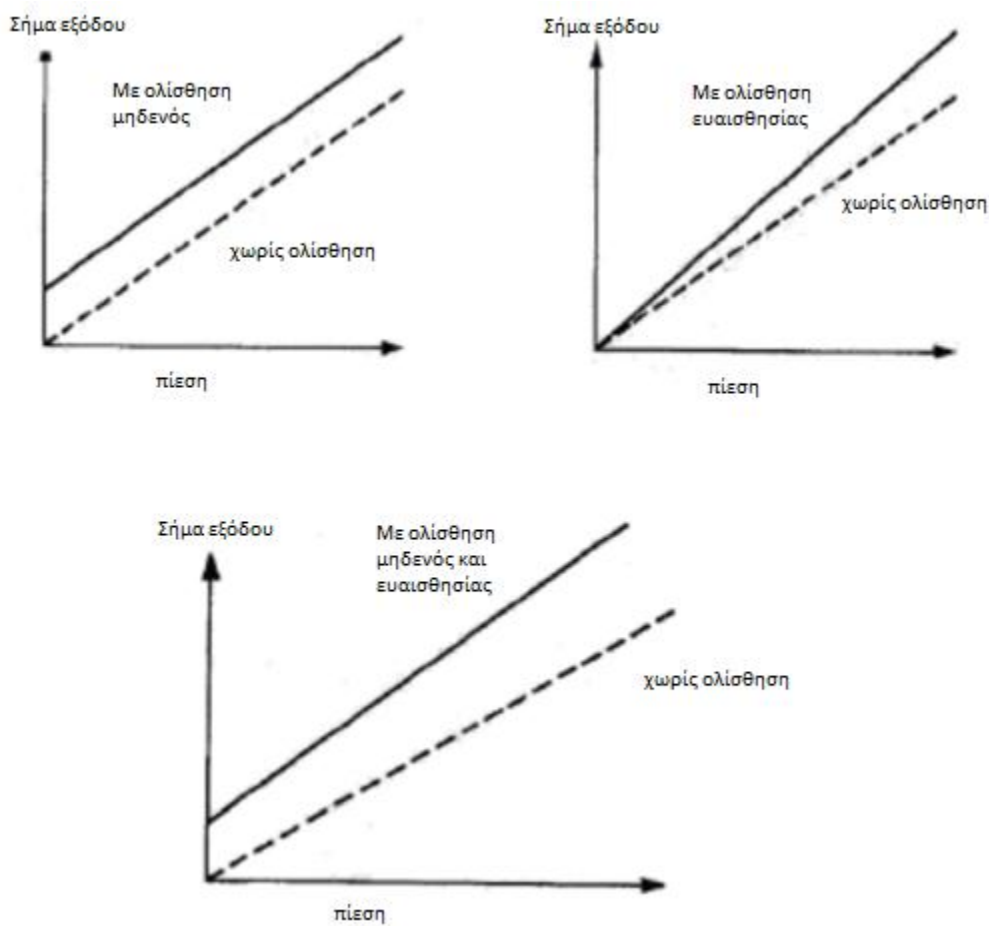
Όπου: M.T.Σ. η Μέγιστη Τιμή Εισόδου
M.T.E η Μέγιστη Τιμή Εξόδου
E.T.EΞ. η Ελάχιστη Τιμή Εξόδου
E.T.EΣ . η Ελάχιστη Τιμή Εισόδου

Οι μονάδες μέτρησης της ευαισθησίας προκύπτουν από την εξίσωση (1.1). Για παράδειγμα, υπάρχουν αισθητήρες που μετρούν μικρές αποστάσεις όπου κινείται κάποιο αντικείμενο και παρέχουν τάση. Στην περίπτωση αυτή η ευαισθησία θα εκφράζεται σε volt ανά mm. Εάν η σχέση ανάμεσα στη μετρούμενη ποσότητα και την έξοδο είναι γραμμική, η ευαισθησία μπορεί να εκφράζεται ως προς το όλο εύρος. Εάν δεν είναι γραμμική, τότε η ευαισθησία της συσκευής θα διαφέρει από περιοχή και θα αναφέρεται ως προς συγκεκριμένες περιοχές τιμών εισόδου[1],[2],[6].

19. Ευαισθησία στη διαταραχή

Η βαθμονόμηση και τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα ισχύουν, όταν αυτό λειτουργεί εντός συγκεκριμένου εύρους περιβαλλοντικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η σχετική υγρασία κ.λ.π. Το εύρος καθορίζεται από τον κατασκευαστή του αισθητήρα. Μεταβολή κάποιας από τις παραμέτρους αυτές ενδέχεται να μεταβάλλει κάποιο από τα στατικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Η μεταβολή αυτή ορίζεται ως η

ευαισθησία στη διαταραχή. Τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα που μεταβάλλονται είναι κυρίως δύο και είναι γνωστά ως ολίσθηση του μηδενός (zero drift) και ολίσθηση ευαισθησίας (sensitivity drift). Η ολίσθηση του μηδενός είναι το μη μηδενικό σήμα εξόδου του αισθητήρα, όταν το σήμα εισόδου είναι μηδέν, λόγω μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών. Αν ένας αισθητήρας επηρεάζεται από περισσότερες από μία περιβαλλοντικές παραμέτρους, τότε αυτός χαρακτηρίζεται από αντίστοιχες σε αριθμό ολισθήσεις του μηδενός[6],[1]. Χαρακτηριστική ολίσθηση μηδενός σε αισθητήρα πίεσης, φαίνεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 4 Χαρακτηριστική ολίσθηση μηδενός αισθητήρα πίεσης

1.4 Μικροαισθητήρες/ MEMS

Πέραν από τα διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων, όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 1.3 ,ακόμα κάποια ίσως είναι αυτά που διαδραματίζουν το σημαντικότερο ρόλο στην

επιτυχή κατασκευή των αισθητήρων · είναι η αποδοχή του αισθητήρα , το κόστος κατασκευής του και η αξιοπιστία του σε βάθος χρόνου. Η τάση προς τη σμίκρυνση των φυσικών διαστάσεων αλλά και η ανάπτυξη του κλάδου των μικροαισθητήρων (διαστάσεις μικρότερες των 100 μm) συμβάλλουν σημαντικά στις παραπάνω απαιτήσεις . Αυτό συμβαίνει διότι σμίκρυνση του μεγέθους αποφέρει μείωση του βάρους και ευελιξία στη φορητότητα ,επίσης χρήση λιγότερων υλικών και λιγότερη επεξεργασία. Η σμίκρυνση συνεπώς βελτιστοποιεί ίσως όλα τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων όπως τα κατώτατα όρια ανίχνευσης, την ακρίβεια, την ευαισθησία, τη γραμμικότητα, το χρόνο αποκρίσης και άλλα τεχνικά χαρακτηριστικά, όπως περιγράφηκαν και προηγουμένως στη παράγραφο 3 του κεφαλαίου [8].

Τις τρεις τελευταίες δεκαετίες στον κλάδο των μικροαισθητήρων κυριαρχούν αισθητήρες που είναι βασισμένοι σε μικρο ηλεκτρομηχανικά συστήματα MEMS , όρος που σήμερα περιγράφει εν γένει διατάξεις μικρομετρικών διαστάσεων με τρισδιάστατες δομές από πυρίτιο.

Το τελευταίο μισό αιώνα ο χώρος των μικροαισθητήρων και των MEMS έχει γνωρίσει μεγάλη πρόοδο. Η τεχνολογία των MEMS ήταν εξαιρετικά επιτυχημένη στο πεδίο των φυσικών αισθητήρων ,με διατάξεις όπως επιταχυνσιόμετρα, αισθητήρες παραμόρφωσης, ροής αέρα, πίεσης, γυροσκόπια, μικρόφωνα και αισθητήρες περιστροφής. Η μεγαλύτερη επίδραση εντοπίζεται στο χώρο των αισθητήρων πίεσης με εφαρμογές σε πολυάριθμους επιστημονικούς κλάδους.

Η χρήση νανοσωματιδίων για την κατασκευή αισθητήρων δίνει μεγάλα πλεονεκτήματα, με κυρίαρχο τον υψηλό λόγο επιφάνειας/όγκου των συγκεκριμένων υλικών· ο υψηλός αυτός λόγος και το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων συνεπάγονται αυξημένες αποκρίσεις των αισθητήρων, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερα κατώτατα όρια ανίχνευσης. Τέλος η χρήση νανοδιάστατων υλικών αποφέρει οφέλη στην μείωση του κόστους των υλικών αλλά και της επεξεργασίας τους. [8]

1.5 Αισθητήρες μεταλλικών νανοσωματιδίων

Σε αισθητήρες αποτελούμενους από μεταλλικά νανοσωματίδια, όπως αυτός που θα μοντελοποιήσουμε σε αυτή την εργασία, λόγω των φαινομένων μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου που θα περιγραφούν αναλυτικά στο κεφάλαιο 2 και τροποποιώντας με χημικές μεθόδους τα νανοσωματίδια, παράγονται χημικοί αισθητήρες αντίστασης. Μικρές μεταβολές στην απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ή και στην ενέργεια ενεργοποίησης των φορέων (έννοιες που επίσης αναλύονται στο 2^ο κεφάλαιο) οδηγούν σε μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα. Προκειμένου να ελέγξουμε την τιμή της αντίστασης, περιβάλλουμε τα νανοσωματίδια με ηλεκτροστατικά περιβλήματα, κατάλληλα χημικά μόρια διασύνδεσης ή πολυμερή. Τα πλέον διαδεδομένα νανοσωματίδια με ηλεκτροστατικό περίβλημα παράγονται με την μέθοδο Turkevich [9] και το ηλεκτροστατικό περίβλημα είναι κυτρινό και έχουν διάμετρο από 2 έως 100 nm . Πάντως σε όλες τις εφαρμογές τα νανοσωματίδια παράγονται με χημικές μεθόδους και το περίβλημα τους συνήθως αυτό-οργανώνεται στην επιφάνεια του σωματιδίου κατά την διαδικασία σχηματισμού του. [8],[10].

1.6 Νανοαισθητήρες παραμόρφωσης

Οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων όπως ο κβαντικός εντοπισμός του ηλεκτρικού φορτίου και ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο σε σχέση με τα συνεχή μακροσκοπικά υλικά, έχουν προκαλέσει έντονο ενδιαφέρον γύρω από την παραγωγή και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερες καταλυτικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι δοκιμασμένα σε πολυάριθμες εφαρμογές αισθητήρων, όπως στους αισθητήρες παραμόρφωσης υποστρωμάτων με υψηλό βαθμό ευαισθησίας εξαιτίας της εκθετικής σχέσης ανάμεσα στην αντίσταση των φιλμ και τον διαχωρισμό ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

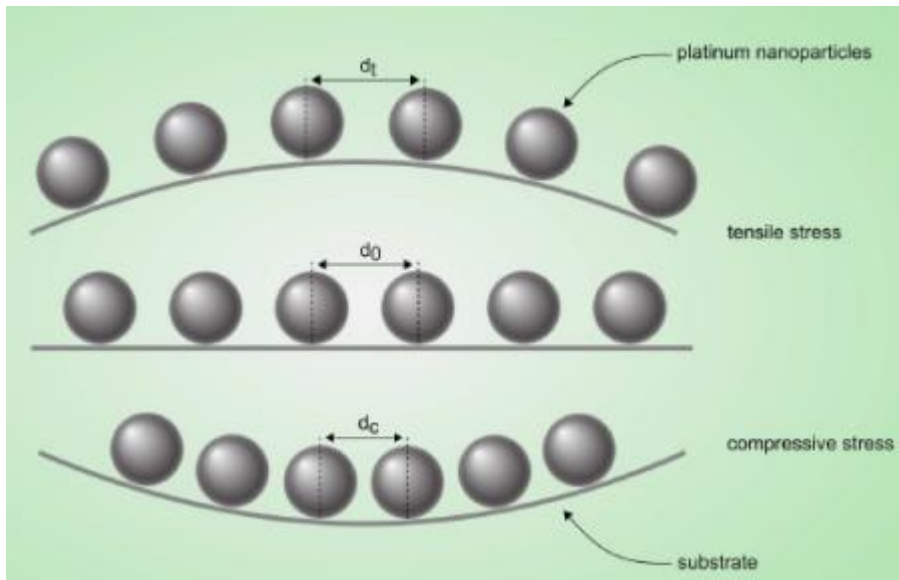
Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βρίσκουν σήμερα πολλές χρήσεις στην βιομηχανία μια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες πίεσης, ζυγοί ακριβείας, επιταχυνσιόμετρα κ.α. Μια μελέτη των Siffalovic et. al. κατέληξε στο συμπέρασμα πως σε υπό παραμόρφωση υποστρώματα νανοσωματιδίων οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνουν ανάλογα με την παραμόρφωση του φιλμ και πως δεν υπάρχει μετατόπιση των νανοσωματιδίων από τις αρχικές θέσεις που είχαν εναποτεθεί .[11]

Σε μία διαφορετική προσέγγιση για τη ρύθμιση της αγωγιμότητας του φιλμ των μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια περικλείονται από ένα μονωτικό οργανικό περίβλημα, το οποίο λειτουργεί ως μέσον διασύνδεσης, το μήκος του οποίου ρυθμίζεται με ακρίβεια μέσω χημικής κατεργασίας [12,13]. Η ενδοαποστολή των νανοσωματιδίων καθώς και η φύση του περιβλήματός τους παίζει σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα νανοσωματιδίων χρυσού [14] και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κάμψης υποστρωμάτων [15] δείχνοντας μάλιστα πολύ μεγαλύτερη από αυτές των συνεχών μεταλλικών φιλμ. Σε μια ποσοτικοποίηση των πλεονεκτημάτων των αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων θα αναφέρουμε ότι η μέγιστη σχετική κάμψη είναι τυπικά κοντά στο 5% για αισθητήρες συνεχών μεταλλικών φιλμ ενώ στην περίπτωση των αισθητήρων ημιαγωγών είναι κοντά στο 0.3% [16]. Συνεπώς, κλείνοντας, η χρήση νανοσωματιδίων σε εφαρμογές αισθητήρων παραμόρφωσης συμβάλλει στην μείωση του κόστους των αισθητήρων, στην αύξηση της αποδοσης και στη μέτρηση αυξημένων παραμορφώσεων. [8]

1.7 Αισθητήρας υπό καμπτική τάση

Θα εστιάσουμε στη θεωρία και τη φυσική που διέπει ένα μέρος του πειράματος, προσομοίωσης, εκείνο όπου υποβάλουμε τον αισθητήρα μας σε καμπτική μηχανική τάση , δηλαδή κάθετη στο επίπεδο του, προκαλώντας κάμψη της επιφάνειας του. Το μηχανικό ανάλογο είναι μια αμφιέριστη δοκός που δέχεται καμπτική δύναμη στο κέντρο της.

Ο τρόπος λειτουργίας ενός αισθητήρα νανοσωματιδίων υπό τάση στηρίζεται στην μεταβολή της απόστασης των νανοσωματιδίων καθώς το υπόστρωμα κάμπτεται (εικόνα 5).



Εικόνα 5 Αποσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων υπό μηχανική τάση

Δύο φυσικές έννοιες που είναι άμεσα συνδεδεμένα με το πείραμα αυτό είναι η παραμόρφωση ϵ και ο μετρητικός παράγοντας (ή ευαισθησία).

1.8 Η παραμόρφωση (ϵ)

Μελετώντας την φυσική συμπεριφορά των μηχανικών κατασκευών συχνά περιλαμβάνουμε στις μετρήσεις μας ένα φαινόμενο γνωστό ως μηχανική παραμόρφωση (strain).

Ο όρος της παραμόρφωσης ορίζεται ως την φυσική μεταβολή ενός αντικειμένου υπό την επίδραση ενός ή περισσοτέρων εξωτερικών διεγέρσεων που εφαρμόζονται στο ίδιο το αντικείμενο. Συχνότατα οι εξωτερικές διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν γραμμικές δυνάμεις, δυνάμεις πίεσεων, δυνάμεις στρέψεων και δυνάμεις που οφείλονται στην διαστολή ή τη συστολή λόγω έντονων θερμοκρασιακών διαφορών.

Η μηχανική παραμόρφωση μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την επιμήκυνση ή την συστολή του αντικειμένου. Όταν το αντικείμενο επιμηκύνεται το συμβολίζουμε με ένα χαρακτήρα (+), ενώ όταν συστέλλεται με ένα χαρακτήρα (-).

Η παραμόρφωση είναι ένας σπουδαίος παράγοντας σε πλήθος εφαρμογών και ιδιαίτερα σε αυτές που σχετίζονται μηχανικές και μηχανολογικές κατασκευές καθώς σε αυτές σημαντικός παράγοντας είναι ο προσδιορισμός της μηχανικής πίεσης που δέχεται το αντικείμενο. Τότε μόνο, με τα κατάλληλα δεδομένα που θα συγκεντρωθούν μέσω των αναλύσεων των αποτελεσμάτων, θα βρεθεί η κατασκευαστική αξιοπιστία, ο μέσος χρόνος συντήρησης καθώς και άλλοι καθοριστικοί μηχανολογικοί παράγοντες. Οι βασικές αρχές των μετρήσεων της παραμόρφωσης μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν και σε άλλους τύπους μετρήσεων που σχετίζονται με την παρουσία δυνάμεων. Τέτοιες είναι μετρήσεις πίεσης, στρέψης και βάρους.

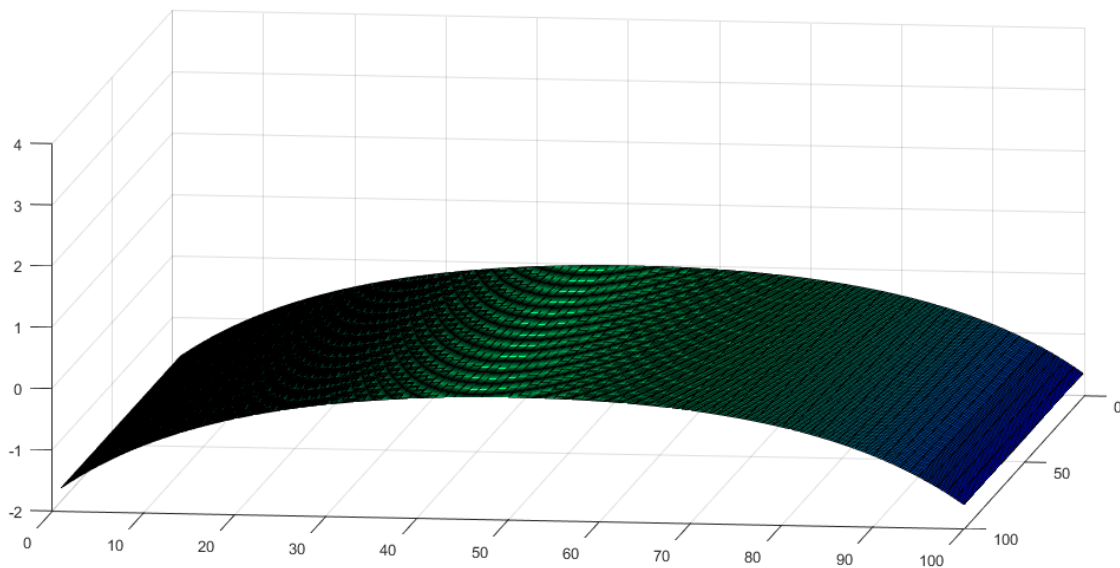
Μετρήσεις της παραμόρφωσης μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν και σε άλλους τύπους μετρήσεων που σχετίζονται με την παρουσία δυνάμεων. Τέτοιες είναι μετρήσεις πίεσης, στρέψης και βάρους.

Η μηχανική παραμόρφωση υπολογίζεται σαν την μεταβολή του μήκους ενός αντικειμένου διαιρεμένη από το ανά μονάδα μήκος (unit length) του ίδιου του αντικειμένου.

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4.1)$$

Σε συνηθισμένες συνθήκες είναι εξαιρετικά μικρή σε σχέση με το μήκος του αντικειμένου. Για παράδειγμα εάν μια ράβδος ενός μέτρου (1000mm) συμπιεστεί κατά 0.01mm τότε αυτή η αλλαγή μπορεί να υπολογιστεί σαν 0.01mm/1000mm και εκφράζεται σαν παραμόρφωση 0.00001 ή 10 micro-strain (micro-strain= 10⁻⁶, $\varepsilon = \Delta l/l$ προκύπτει καθαρός αριθμός).[1]

Στη παρούσα διπλωματική η παραμόρφωση που θα εξετάσουμε θα είναι αποκλειστικά ελαστική από δυνάμεις πιέσεων προκαλώντας κάμψη στη διάταξη . Συγκεκριμένα , θα ασκηθεί τάση τέτοια ώστε η παραμόρφωση που θα προκληθεί να είναι μέγιστη στο κέντρο της διάταξης και μηδενική στα (πακτωμένα) άκρα.



Εικόνα 6 Εικόνα από τον προσομοιούμενο αισθητήρα υπό κάμψη

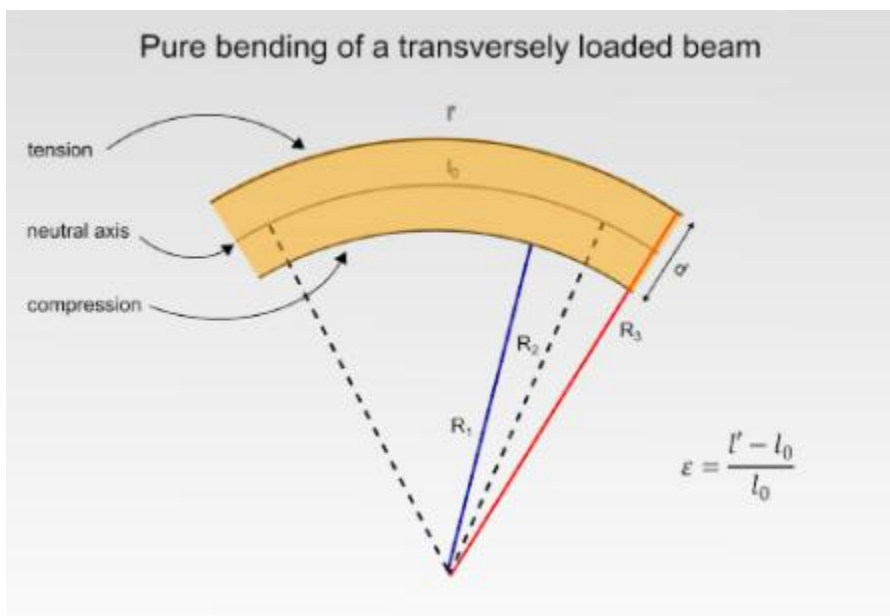
1.9 Ο Μετρητικός Παράγοντας (Gauge Factor , g) και η παραμόρφωση ε

Ο όρος μετρητικός παράγοντας, Gauge Factor g , περιγράφει τον αναλογία μεταβολής της αντίστασης σε σχέση ως προς την μεταβολή της παραμόρφωσης (ε). Η μαθηματική εξίσωση του GF είναι η εξής

$$g = \frac{\Delta R / R}{\Delta l / l} = \frac{\Delta R / R}{\varepsilon} \quad (4.2)$$

Οι κατασκευαστές αισθητηρίων παραμόρφωσης πρέπει να καθορίζουν τον ακριβή μετρητικό παράγοντα για καθένα από τα αισθητήρια τους ξεχωριστά. Δέκα βαθμοί καταπόνησης δηλαδή 10 micro-strain εάν εφαρμοστούν σε ένα αισθητήριο που έχει μετρητικό παράγοντα την τιμή δυο (2) θα έχουν σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της αντίστασης του αισθητηρίου κατά 20 micro-Ohm ($20 \cdot 10^{-6}$ Ohm). Αυτό είναι το αποτέλεσμα του παραπάνω μαθηματικού τύπου, αφού $\Delta R/R = \varepsilon \cdot g$.

Για τη παραμόρφωση υπολογίζουμε ως εξής: Έστω υμένιο πάχους $d=R_3-R_1$ όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 7). Αν το υμένιο υποστεί κάμψη ακτίνας καμπυλότητας R_2 τότε αναπτύσσεται μία εφελκυστική τάση στο επάνω μέρος της επιφάνειάς του και μια συμπιεστική στο κάτω. Θεωρώντας πως το μήκος l_0 στο μέσο του υμενίου παραμένει σταθερό και ότι το πάχος του υμενίου παραμένει σταθερό, το επάνω μέρος επιμηκύνεται σε l' που ανήκει σε τομέα κύκλου ακτίνας R_3 ενώ το κάτω μέρος μικραίνει και αντιστοιχεί σε τομέα κύκλου ακτίνας $R_1 < R_2$. [1],[20]



Εικόνα 7 Σχηματική αναπαράσταση υπολογισμού παραμόρφωσης

Αν θεωρήσουμε τμήμα από υμένιο πάχους d σε ομοιόμορφη κάμψη που αντιστοιχεί σε γωνία θ τότε το l' μπορεί να βρεθεί ως εξής

$$l' = (R_2 + \frac{d}{2})d\theta \quad (4.3)$$

Και το αρχικό μήκος μπορεί να υπολογιστεί στο μέσο του d με τον ίδιο τρόπο:

$$l_0 = R_2 d\theta \quad (4.4)$$

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις μπορούμε εύκολα να βρούμε το ε :

$$\varepsilon = \frac{l' - l_0}{l_0} = \frac{\frac{d}{2}d\theta}{R_2 d\theta} = \frac{d}{2R_2} \quad (4.5)$$

Αν θεωρήσουμε ότι R_1 , R_2 , R_3 είναι περίπου ίσες με $\langle R \rangle$, μπορούμε να γράψουμε στην παραπάνω σχέση:

$$R_2 = R_1 + (\frac{d}{2}) \approx \langle R \rangle, \text{ οπότε}$$

$$\varepsilon = \frac{d}{2\langle R \rangle} \quad (4.6)$$

Γνωρίζοντας το πάχος του υποστρώματος και την ακτίνα καμπυλότητας $\langle R \rangle$ μπορούμε πολύ εύκολα να υπολογίσουμε την ελαστική παραμόρφωση. Το πάχος για τα υμένια από πολυιμίδιο που μετρήθηκαν ήταν 75 μm και για τα υποστρώματα πυριτίου 530 μm . Μπορούμε ακόμα να υπολογίσουμε και αρνητικές τιμές του ε . Στα εύκαμπτα υμένια θα μελετηθούν και οι συμπιεστικές τάσεις. Με την παραπάνω μέθοδο μπορούμε να υπολογίσουμε το $\Delta l > 1\mu\text{m}$ δειγμάτων φυσικού μήκους 10mm με μεγάλη ακρίβεια.[1]

1.10 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Αισθητήρες Παραμόρφωσης αποτελούμενοι από σύνολα νανοσωματιδίων, Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, ΔΜΠΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ», Μουσαδάκος Δημήτριος, 2011
2. Nanoparticle films as sensitive strain gauges, Herrmann J, Muller KH, Reda T, Baxter GR, Raguse B, de Groot GJB, et al., Applied Physics Letters, 2007
3. Flexible strain sensors fabricated with carbon nano-tube and carbon nano-fiber composite thin films, Chang FY, Wang RH, Yang H, Lin YH, Chen TM, Huang SJ., Thin Solid Films, 2010
4. Parameters influencing the flatness and stability of capacitive pressure sensors fabricated with wafer bonding. Sensors and Actuators, Goustouridis D, Tsoukalas D, Normand P, Kontos AG, Raptis Y, Anastassakis E., Sensors and Actuators, Physical 1999
5. Fraden J. Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, third edition Springer 2003
6. Αισθητήρες Μέτρησης και Ελέγχου Elgar P, Εκδόσεις Τζιόλα, 2000

7. Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Αισθητήρες, Καλαϊτζάκης Κ. ,Κλειδάριθμος Ε.Π.Ε, 2010
8. Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή Σκοτάδη Ευάγγελου, Νοέμβριος 2013, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ
9. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11 (1951), 55-75.
10. F.J. Ibañez, F.P. Zamborini, Chemiresistive Sensing with Chemically Modified Metal and Alloy Nanoparticles, *Small*, 8 (2012), 174-202.
11. P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G.A. Maier, A. Satka, J. Perlich and S.V. Roth, Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer-SAXS study, *Nanotechnol.* 21 (2010) 385702. 69
12. R. Gunawidjaja, T. Myint and H. Eilers, Synthesis of silver/SiO₂/Eu:Lu₂O₃ core-shell nanoparticles and their polymer nanocomposites, *Powder Tech.* 210 (2011) 157-166.
13. X. Meng, K. Fujita, S. Murai, T. Matoba and K. Tanaka, Plasmonically controlled lasing resonance with metallic-dielectric core-shell nanoparticles, *Nano Lett.* 11 (2011) 1374-1378.
14. J.S. Yang, J.-H. Sung and B.-H. O, Novel elastic scattering model for the understanding of the anomalous transmittance for Au nanoparticle layer, *Optics Express* 18 (2010) 13418-13424.
- 15.] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G.R. Baxter, B. Raguse, G.J.J.B. de Groot, R. Chai, M. Roberts and L. Wiczorek, Nanoparticle films as sensitive strain gauges, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 183105.
16. S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices* third edition, Wiley (2000) 750.
17. *Metallic Nanoparticles*, John Blackman, Elsevier Science, ISBN :9780444512406
18. ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ, Διδακτορική Διατριβή Σκοτάδη Ευάγγελου, Νοέμβριος 2013, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ
19. *Nanoparticles. From theory to application* ,second edition, Gunter Schmid, WILEY-VCH
- 20.. Senturia SD. *Microsystem Design*: Kluwer Academic Publishers; 2001.

Κεφάλαιο 2

Νανοτεχνολογία και νανοσωματίδια

1.1 Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία

Οι νανοεπιστήμες δεν αποτελεί καινούριο χρονικά επιστημονικό τομέα. Ο Μ. Φαραντέι (Michael Faraday) μελέτησε σωματίδια κολλοειδούς χρυσού, δίνοντας επίσης διαλέξεις πάνω στη μελέτη του (1857). Το κίνητρο για τη μελέτη του ήταν το κόκκινο χρώμα των σωματιδίων χρυσού, μια εντυπωσιακή αντίθεση σε σχέση με τη κίτρινη εμφάνιση του χρυσού στην συνηθισμένη μορφή του. Ένα άλλο επιχείρημα για την ιστορία των νανοεπιστημών είναι η χρήση μικρών μεταλλικών σωματιδίων (μικρότερα από 100 nm) για την παραγωγή χρωματιστών γυαλιών (vitro), που θέτει τη νανοτεχνολογία χρονολογικά στον μεσαίωνα ή και νωρίτερα. [2]

Η χρήση του όρου Νανοτεχνολογία έγινε για πρώτη φορά το έτος 1974 από τον Norio Taniguchi (Tokyo university of Science), στη προσπάθεια του να περιγράψει κατασκευές μικρότερες του ενός μικρόμετρου. Αργότερα, στα μέσα της δεκαετίας του 1980, επέστρεψε στο προσκήνιο με το έργο του αμερικάνου μηχανικού E. Drexler.

Σήμερα, ως νανοτεχνολογία ορίζεται η δημιουργία και η εκμετάλλευση υλικών με δομικά χαρακτηριστικά ανάμεσα σε αυτά των ατόμων και των μακροσκοπικών υλικών, με τουλάχιστον μια διάσταση να είναι στη κλίμακα των νανομέτρων. Οι ιδιότητες αυτών των υλικών είναι διαφορετικές από αυτές των ατόμων ή των μακροσκοπικών υλικών, ενώ επιπρόσθετα ο στοχευμένος έλεγχος αυτών των νέων ιδιοτήτων μπορεί να οδηγήσει την έρευνα σε νέες κατευθύνσεις, αλλά και στη δημιουργία νέων προϊόντων, διατάξεων και τεχνολογιών. Βασικός στόχος της νανοτεχνολογίας αποτελεί η σμίκρυνση των διατάξεων, συνεπώς βασική επιστημονική πρόκληση του σήμερα, σχετικά με τη νανοτεχνολογία, είναι να ξεπεραστεί ο νόμος του Moore και να ολοκληρωθεί μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονικών διατάξεων σε πιο μικρή επιφάνεια ή όγκο. [1]

Ως νανοεπιστήμη ορίζεται η μελέτη των φαινομένων στην κλίμακα των 1-100 nm, αν και συχνά το εύρος της κλίμακας επεκτείνεται μέχρι τη τάξη των μικρών (μm). Η νανοτεχνολογία είναι η ικανότητα της δημιουργίας, ελέγχου και χρήσης αντικειμένων σε αυτή την κλίμακα με στόχο την παραγωγή νέων υλικών, που έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Πιο πρόσφατα, η εφεύρεση εργαλείων για τη μελέτη συστημάτων σε ατομικό επίπεδο, όπου συνδυαστικά με την ανάπτυξη τεχνικών παραγωγής νανοσωματιδίων, οδήγησαν στην αναδειξη και εγκαθίδρυση των νανοεπιστημών ως ένα νέο πεδίο επιστημονικής μελέτης. Πρωτεύουσας σημασίας παράγοντας αποτέλεσε το μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο κατέστησε εφικτή την παρατήρηση μεμονωμένων ατόμων και μορίων στις επιφάνειες υλικών, αλλά και τη μετακίνηση τους στη νανοκλίμακα. Το Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope STM), που αποτελεί το πρώτο μικροσκόπιο σάρωσης, εφευρέθηκε το 1982, ενώ το 1986 τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής για την σχεδίαση του οι Gerd Binnig και Heinrich Rohrer. Σημαντικό

επιτευγμα αποτελεί επίσης η ικανότητα μελέτης των ιδιοτήτων των απομονωμένων νανοσυσσωμάτων (nanoclusters). Παρότι το ενδιαφέρον (τεχνολογικά) επικεντρώνεται στα νανοσωματίδια που είναι εναποθετημένα πάνω σε επιφάνεια ή ενσωματωμένα σε κάποιο υλικό, η έρευνα για αυτά όταν βρίσκονται απομονωμένα (και άρα δεν επηρεάζονται από το υπόστρωμα) αποτελεί βασικό στοιχείο προς την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων σε αέρια κατάσταση αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1960 και του 1970, αλλά τη δεκαετία του 1980 έγινε η πρώτη παραγωγή συσσωματωμάτων από αλκαλικά μέταλλα αποτελούμενα από εκατό περίπου άτομα, όπου και μελετήθηκαν οι ιδιότητες τους με συστηματικό τρόπο. Τα νανο-αντικείμενα έχουν μέγεθος μεταξύ μερικών ατόμων (ή μόριων) μέχρι το μέγεθος της κοινής ύλης (bulk matter). Ακόμα και για συσσωματώματα μόνο 1000 ατόμων, περισσότερο από το ένα τέταρτο των ατόμων βρίσκονται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες τους να είναι αρκετά διαφορετικές από εκείνες των ατόμων από τη μία και των συμπαγών (bulk) υλικών από την άλλη. Εν γένει, οι ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα αλλά και η σύνθεση των νανοσωματιδίων.

Πιο πρόσφατα, υπήρχαν βελτιώσεις στην χρήση νανοσωματιδίων στους τομείς της βιολογίας και της ιατρικής. Ο εγκλωβισμός αντικαρκινικών φαρμάκων σε νανοσωματίδια και η επικάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων με μοριακούς συνδέτες (ligands) για τη στόχευση καρκινικών κυττάρων, δίνει προοπτική μιας αποτελεσματικότερης θεραπείας του καρκίνου με λιγότερες παρενέργειες. Μια ακόμα εναλλακτική στρατηγική στη χρήση νανοσωματιδίων στη καρκινική θεραπεία είναι η φωτοθερμική αποκόλληση του όγκου, όπου νανοσωματίδια απορροφούν το φως που προέρχεται από πηγή λέιζερ σε μια χαρακτηριστική συχνότητα με αποτέλεσμα αυτά να θερμαίνονται, έχοντας ως αποτέλεσμα την καταστροφή όγκων. Ο στόχος θα είναι να συντονιστεί το σωματίδιο σε μια συχνότητα για την οποία η απορρόφηση από τον ιστό που περιβάλλει τον όγκο είναι χαμηλή. Ο δεσμός των βιολογικών μορίων (DNA) με τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρέχει το υπόβαθρο για διάφορες πιθανές εφαρμογές. Το DNA είναι προγραμματιζόμενο και τα χαρακτηριστικά του κατά αρχή μπορούν να αξιοποιηθούν για να μεταβούμε από διατάξεις αυτοοργανωμένων νανοσωματιδίων (self-assembled functionalised nanoparticles) σε περισσότερο σύνθετες δομές και πιο πολύπλοκη αρχιτεκτονική. Μια πιθανή χρήση είναι ως αισθητήρες βιολογικών και χημικών μορίων.

Υπάρχουν ακόμα σημαντικές δυνατότητες αξιοποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων στην σπιντρονική (spintronics). Ένας εκ των σημαντικών στόχων είναι οι υψηλής πυκνότητας δεδομένων αποθηκευτικές συσκευές (High-density data storage), και πιθανόν ακόμα συστήματα για κβαντικές συσκευές, τα οποία βασίζονται σε φαινόμενα κβαντικής διέλευσης μέσα από ένα ανισοτροπικό μαγνητικό φράγμα που οφείλεται στον μαγνητισμό των νανοσωματιδίων.[2]

2.2 Η επίπτωση της μετάβασης στην νανοκλίμακα

Μια εντυπωσιακή διεργασία που συναντάμε από τη μετάβαση στη νανοκλίμακα από ένα μακροσκοπικό υλικό, είναι η μεταβολή πολλών παραμέτρων του υλικού. Αυτή ακριβώς η αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού εντείνει το ενδιαφέρον για έρευνα πάνω στα νανο-υλικά. Ερμηνεύοντας αυτή τη μεταβολή, καθώς μειώνεται το μέγεθος του κρυσταλλικού υλικού προσεγγίζοντας νανομετρικές διαστάσεις, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα οι ενεργειακές καταστάσεις των

ηλεκτρονίων να γίνονται διακριτές λόγω του φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων να εξαρτάται από το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη. Η μέση Ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων ,γνωστή ως χάσμα Kubo,είναι [2],[4]

$$\delta = \frac{4E_f}{3N}$$

Όπου : E_f η ενέργεια Fermi του κρυστάλλου

N ο αριθμός των ατόμων στον νανοκρυσταλλίτη

Όπως τα άτομα αποτελούν τους δομικούς λίθους των διάφορων υλικών ,έτσι ακριβώς και τα νανοσωματίδια αποτελούν το δομικό στοιχείο για τη σύνθεση και κατασκευή υλικών (εν γένει μακροσκοπικών). Μια ακόμα αναλογία ανάμεσα στα άτομα και τα νανοσωματίδια είναι η εξής: Οι ιδιότητες των διάφορων μακροσκοπικών υλικών εξαρτώνται από τα άτομα που το αποτελούν,την αλληλεπίδραση μεταξύ τους ,την φύση τους,τη χωροδιάταξη τους κλπ. Οι ιδιότητες των μακρουλικών από αποτελούνται από νανοσωματίδια ,εξαρτώνται κατά αντιστοιχία από τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων που τα αποτελούν, όπως το μέγεθος ,το σχήμα,τη σύνθεση,το υλικό διασύνδεση,τη χωροδιάταξη τους κλπ.

Μια σημαντική διαφορά είναι ότι η σύνθεση των νανοσωματιδίων είναι μια διαδικασία διάφορη από τη διαδικασία διάταξης τους σε υποστρώμα-επιφάνεια. Η δευτερη διαδικασία δε, είναι εξαιρετικά ελεγχόμενη,δίνοντας την δυνατότητα στους φυσικούς και τους διάφορους άλλους επιστήμονες στη παραγωγή συμμετρικών και μη συμμετρικών νανοδομών [2]

2.3 Μεταλλικά νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια (nanoparticles) ή τα νανοσωματώματα(nanoclusters) μπορούν να σχηματιστούν από τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως : α)μεταλλικά, β)ημιαγώγιμα ,γ)ιοντικά ,δ)μοριακά και ε) ευγενών αερίων, ανάλογα με τα φυσικά συστατικά τους. Τα ανθρακικά νανοσωματώματα αποτελούν μια ειδική κατηγορία που περιλαμβάνει το διάσημο buckyball (C60), σχετικές φουλερίνες και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Τα νανοσωματώματα χαρακτηρίζονται ως α) ομογενή , εαν περιλαμβάνουν ενός τύπου άτομα και β) ετερογενή ,αν αποτελούνται από περισσότερα από ένα. Μπορεί ακόμα να είναι ηλεκτρικά ουδέτερα ή φορτισμένα (ανιόντα ή κατιόντα).

2.4 Μέγεθος και λόγος Επιφάνειας / Όγκου

Το πιο απλό μοντέλο που περιγράφει το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι αυτό της υγρής σταγόνας(Liquid Drop Model, LDM). Στο LDM αγνοούμε εντελώς την εσωτερική δομή του νανοσωματώματος και η αναπαράσταση του γίνεται απλά σαν μια σφαίρα ακτίνας R , το μέγεθός της οποίας εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων N . Η σχέση μπορεί να γραφτεί σε συναρτηση της ακτίνας Wigner-Seitz r_s , η οποία προέρχεται από το κλάδο της Φυσικής Στερεάς

Κατάστασης και ορίζεται ως :

Wigner–Seitz radius r_s : Η ακτίνα σφαίρας όγκου V , ο οποίος είναι ίσος με τον όγκο που καταλαμβάνεται από ένα μόνο άτομο ,όταν το υλικό είναι σε στερεά φάση.

Διαφορετικά και περισσότερο αυστηρά ορίζοντας την είναι ο όγκος ανά ηλεκτρόνιο σθένους, αλλά η διάκριση αυτή είναι αδιάφορη για μονοσθενή μέταλλα. Συνεπώς, θέτοντας τον όγκο του συσσωματώματος ίσο με N_v προκύπτει

$$R = N^{1/3} r_s$$

Wigner–Seitz ακτίνες συνήθως εκφράζονται σε ατομικές μονάδες (au). Το μήκος au είναι ίσο με την ακτίνα του Bohr: 1 au = 0.05292 nm. Η διάμετρος (2R) συσσωμάτων Cu και Au ως συνάρτηση των αριθμών των ατόμων παρατίθενται στο παρακάτω πίνακα

N	2R (nm)	
	Cu	Au
10	0.6	0.7
10 ²	1.3	1.5
10 ³	2.8	3.2
10 ⁴	6.1	6.8
10 ⁵	13.1	14.7
10 ⁶	28.2	31.8
10 ⁷	60.9	68.5
10 ⁸	131.1	147.5

Εικόνα 8 Διάμετρος (2R) συσσωμάτων Cu και Au ως συνάρτηση των αριθμών των ατόμων

Η επιφάνεια ενός συσσωματώματος είναι το πιο προφανές στοιχείο που το διαχωρίζει από τα bulk υλικά. Το κλάσμα των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια είναι ένα μέτρο του κατά πόσο το συσσωμάτωμα διαφέρει από το bulk υλικό.[1]

2.5 Μέθοδοι σύνθεσης/παραγωγής νανοσωματιδίων

Λόγω της μεγάλης προόδου των τεχνικών παρασκευής νανοσωματιδίων ,σήμερα καθίσταται δυνατή η επιλογή του μεγέθους αλλά και τους σχήματος του νανοσωματιδίου υπο σύνθεση. Η πλέον κοινή μέθοδος για τη (χημική) σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι η αναγωγή μεταλλικών αλάτων (HAuCl₄, AgNO₃, AgClO₄, PtCl₄, CoCl₂ κ.α.) σε διαλύματα μονής ή διπλής φάσης ,με την παρουσία ενός σταθεροποιητικού παράγοντα. Διάφορα χημικά μόρια δύνανται να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις διεργασίες, είτε ως μονομοριακά περιβλήματα είτε ως μέσα

διασύνδεσης των νανοσωματιδίων. Κατά την διαδικασία της χημικής τους σύνθεσης, τα μόρια ελέγχουν το μέγεθος των νανοσωματιδίων που παράγονται ενώ παράλληλα τα σταθεροποιούν ώστε να μην δημιουργούνται συσσωματώματα με άλλα νανοσωματίδια. Άλλες ιδιότητες που μπορούν να επηρεάσουν είναι η διαλυτότητά, η δραστικότητα του σε χημικές αντιδράσεις και οι οπτοηλεκτρονικές του ιδιότητες ενώ μπορεί να παίξουν σημαντικό ρόλο στην συναρμολόγηση νανοσωματιδιακών φιλμ. [2],[4]

Οι πειραματικοί φυσικοί θα θέλανε σίγουρα να παράγουν νανοσωματίδια ελέγχοντας το μέγεθος τους, προκειμένου να μελετούν φαινόμενα εξαρτώμενα από το μέγεθος τους. Οι τέσσερις βασικές μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων είναι:

1. Παραγωγή από προσχηματισμένα νανοσωματίδια σε αέρια φάση

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων σε αέρια φάση ,όλες όμως απαιτούνε τη δημιουργία υπερ-κορεσμένων ατμών που συμπυκνώνονται σε σωματίδια. Αυτά μπορούν μετά να φιλτραριστούν και να συσσωρευτούν σε μια ιοντική παγίδα (ion trap) ή να εναποθεθούν πάνω σε μια επιφάνεια ή ακόμα να συν-εναποθεθούν με έναν ατομικό ατμό άλλου υλικού για να παραγάγουν απομονωμένα νανοσωματίδια. Αυτή είναι η πιο ευέλικτη τεχνική σύνθεσης νανοσωματιδίων και κυριολεκτικά εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε υλικό ή κράμα από αυτά που βρίσκονται στο περιβάλλον, από ελεύθερα σωματίδια στο κενό μέχρι νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε στερεές μήτρες

2. Εναποθεση και αυτοοργάνωση σε επιφάνειες

Στην απλούστερη περίπτωση εφαρμόζεται η μέθοδος Volmer-Weber, όπου αναπτύσσεται σε υλικό με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (π.χ. σε γραφίτη) όπου ο βαθμός ελέγχου του μεγέθους επιτυγχάνεται με βελτιστοποίηση παραμέτρων όπως η (επιφανειακή) κάλυψη, η θερμοκρασία του υποστρώματος και ο ρυθμός εναποθεσης . Μια περισσότερο ισχυρή μέθοδος είναι η εναποθεση πάνω σε επιφάνειες με φυσικά πρότυπα, όπως το «herringbone reconstruction» σε Au(111) επιφάνειες, όπου οι νησίδες μετάλλων τείνουν να δημιουργήσουν πυρήνες σε συγκεκριμένα σημεία στην επιφάνεια. Οι μεταλλικές αυτές νησίδες σχηματίζονται λοιπόν σε καθορισμένη παράταξη, το οποίο αποτελεί πλεονέκτημα για ορισμένες πειραματικές τεχνικές. Οι ηλεκτρικές εναποθέσεις φιλμ νανοσωματιδίων ,επίσης, συμπεριλαμβάνονται σε αυτή τη μέθοδο

3. Υγρές χημικές μέθοδοι

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι με τις οποίες μπορούμε να δημιουργήσουμε συμπυκνώματα με αναγωγή από μεταλλικά άλατα ,και εν συνεχεία να πάρουμε νανοσωματίδια εντός ενός διαλύματος. Με μια σταγόνα του διαλύματος αυτού, εναποθέτοντας την σε μια επιφάνεια και εξατμίζοντας την, δημιουργούμε μονοστρωματικές δομές κατανεμημένων νανοσωματιδίων. Εναλλακτικές τεχνικές ,που βασίζονται στην μέθοδο Langmuir-Blodgett, δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τη παραγωγή μονοστρωματικών κατανεμημένων νανοσωματιδίων. Οι χημικές μέθοδοι μπορούν να παραγάγουν μια μεγάλη γκάμα μεταλλικών νανοσωματιδίων που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα χημικά στοιχεία.

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η λεγόμενη *rolloi method*. Παραδείγματος χάριν, νανοσωματίδιακά κράματα FePt μεγέθους 3-10nm παράγονται μέσω της μείωσης του Pt(acac)₂ (acac: acetylacetonate) σε συνδιασμό με την θερμική αποσύνθεση του Fe(CO)₅ με τη παρουσία ελαϊκού οξέος και ολεϋλική αμίνη

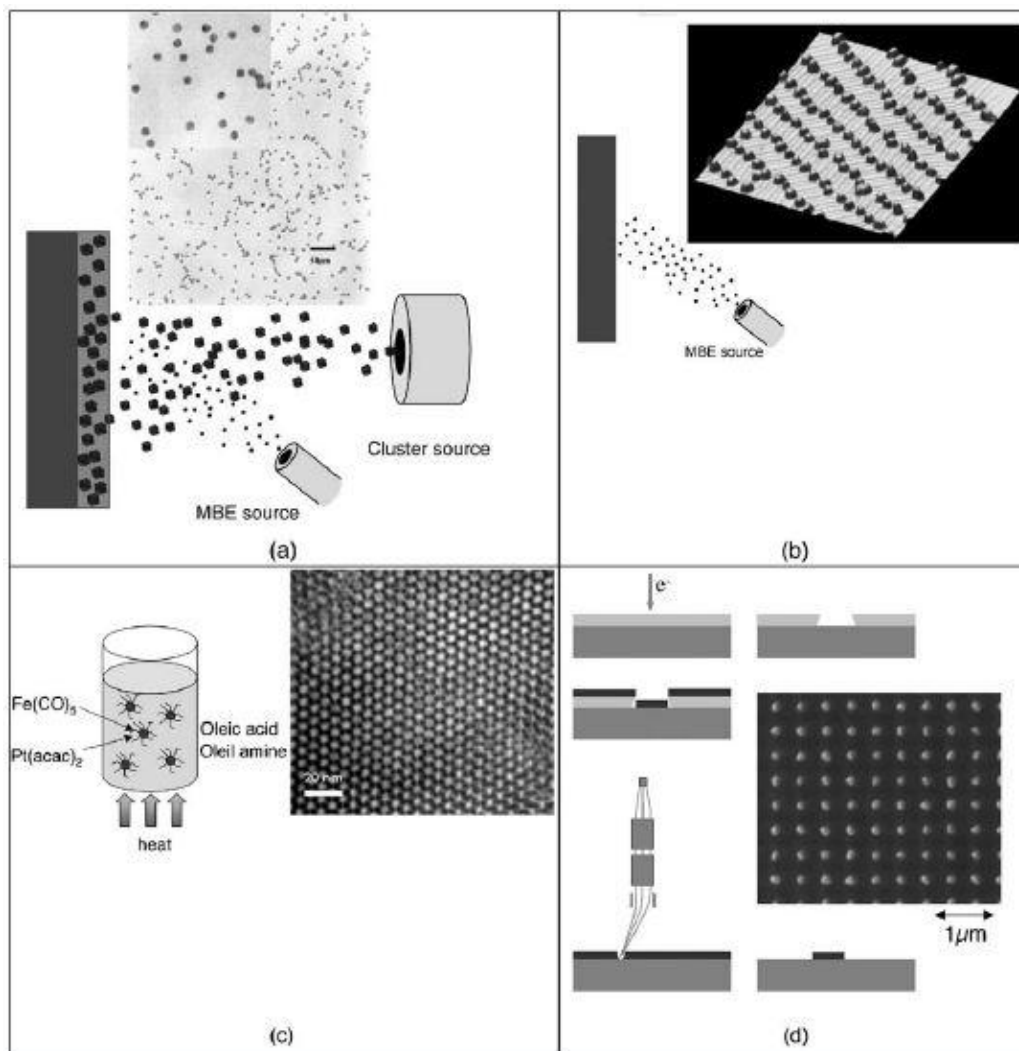
4.Μέθοδοι top-down

Όλες οι προηγούμενες μέθοδοι που παρουσιάστηκαν είναι bottom-up μέθοδοι, όπου τα άτομα συνδέονται και σχηματίζουν νανοσωματίδια. Όπως υπονοεί και το όνομα, μια top-down τεχνική επιτελείται όταν τα νανοσωματίδια αποσπώνται από μεγαλύτερες δομές. Οι δύο κύριες μέθοδοι λοιπόν είναι η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Beam Lithography , EBL) και εστιασμένη δέσμη ιόντων (Focused Ion Beam ,FIB).

Στην πρώτη μέθοδο, το υποστρώμα καλύπτεται πρώτα με υλικό “electron resist” ,συνήθως polyethyl methacrylate(PMMA), που έπειτα εκτίθεται στην δέσμη ιόντων στοχεύοντας σε κηλίδα περίπου 5 νανόμετρων, κατα μήκος της σάρωσης της εγράφεται το επιθυμητό σχέδιο-μοτίβο πάνω στο resist υλικό. Το PMMA είναι “positive resist” υλικό όπου με έκθεση του σε ακτίνα ηλεκτρονίων το καθιστά αδιαπέραστο από διαλύτη ,που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τις περιοχές που δεν εκτέθηκαν στην ακτινοβολία. Είναι ακόμα δυνατή η χρήση “negative resist” υλικών όπου μόνο οι περιοχές που εκτέθηκαν σε ακτίνα ηλεκτρονίων διαλύονται.Το σχηματισμένο resist τότε χρησιμοποιείται σαν μάσκα μέσα από την οποία οι νανοδιάστατες μεταλλικές νησίδες μπορούν να εναποτεθούν πάνω στο υπόστρωμα. Μετά την εναποθεση, το υπόλοιπο από το resist υλικό με το μεταλλικό του στρώμα μπορεί να «ξεπλυθεί» σε ειδικό διαλύτη ,αφήνοντας μόνο τις μεταλλικές νανοδομές στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Στην FIB διαδικασία, το μεταλλικό στρώμα τοποθετείται πρώτα πάνω στο υπόστρωμα, όπου οτιδήποτε μη επιθυμό απομακρύνεται με ακτίνα ιόντων Ga, στοχευμένη σε κηλίδα 5 νανομέτρων στην επιφάνεια. Και οι δύο τεχνικές έχουν σαν κατώτατο όριο τις δομές 20nm οπότε δεν παράγουν νανοσωματίδια τόσο μικρά όσο οι bottom-up τεχνικές, ωστόσο είναι πιο ευέλικτες ως προς το σχήμα των παραγόμενων νανοσωματιδίων.

Σε αντίθεση με τις προηγούμενες μεθόδους που μπορούμε να δημιουργήσουμε νανοσωματίδια ακτίνας μεγαλύτερης του 1nm, οι top-down μέθοδοι δεν μπορούν να δημιουργήσουν νανοσωματίδια ακτίνας μικρότερης των 20 nm, αλλά παρέχουν πολλές δυνατότητες όσων αφορά το σχήμα των νανοσωματιδίων.[2]



Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων μεθόδων παραγωγής νανοσωματιδίων

2.6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Ο διεπιστημονικός χαρακτήρας της μελέτης των μηχανισμών αγωγιμότητας των νανοσωματιδιακών δομών αποτελεί ένα απαιτητικό αντικείμενο για μελέτη. Τρεις είναι οι κύριες καταστάσεις που μπορούν να διακριθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς φορτίου σε φιλμ νανοσωματιδίων [5]:

- (i) **Την μονωτική κατάσταση:** Σε αυτή, τα νανοσωματίδια, που βρίσκονται απομονωμένα πάνω σε ένα φιλμ, είναι ηλεκτρικά μονωμένα μεταξύ τους
- (ii) **Την οιονεί (quasi) μακροσκοπική κατάσταση:** Στη κατάσταση αυτή η επιφανειακή συγκέντρωση νανοσωματιδίων είναι πολύ μεγάλη, τόσο ώστε τα συσσωματώματα νανοσωματιδίων να συσσωρεύονται σχηματίζοντας μεγαλύτερες δομές και

- (iii) αγωγίμους δρόμους πάνω στο φιλμ
Την ενδιάμεση κατάσταση μετάβασης : Εδώ συναντώνται (όχι ταυτόχρονα όμως) και οι δυο προηγούμενες καταστάσεις, αναλόγως την συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Ο διαχωρισμός σε αυτή τη περίπτωση θα γίνεται από μια κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης

Σχόλιο για την κατάσταση (iii) :

Η κρίσιμη τιμή θα αναλυθεί διεξοδικά στο κεφάλαιο 3 “ θεωρία Διαφυγής ” (Percolation Theory). Συνοπτικά θα αναφέρουμε τώρα ότι το όριο αυτό (η κρίσιμη τιμή) όπου παρατηρείται η μετάβαση στην μακροσκοπική κατάσταση αγωγιμότητας είναι η τιμή της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα για την οποία (τουλάχιστον) ένα συνεχές μονοπάτι έχει διαμορφωθεί (percolation threshold). Αν και η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας δεν έχει επιτευχθεί, είναι σαφές πως κάποια φαινόμενα παίζουν σημαντικό ρόλο στις φυσικές διαδικασίες ,όπως το φαινόμενο σήραγγας (tunneling), φαινόμενα φόρτισης ηλεκτρονίου (single electron charging), αλμάτων φορτίου (electron hopping), φαινόμενα χωρικής διαταραχής και διαταραχής φορτίου, φαινόμενα percolation, σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α.

2.7 Φαινόμενα Σήραγγας

Τα φαινόμενα σήραγγας επιτρέπουν την ροή ηλεκτρικού φορτίου στα συζευγμένα συμπλέγματα νανοσωματιδίων .Το φαινόμενο συναντάται όπου δεν υπάρχει σημαντική επικάλυψη μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων των συμπλεγμάτων νανοσωματιδίων και αυτές βρίσκονται στο μεγαλύτερο μέρος τους μέσα στα συμπλέγματα αυτά.

Στην συνέχεια θα εξαχθεί η σχέση που διέπει την αγωγιμότητα σε φαινόμενα σήραγγας μεταξύ μετάλλου-μονωτή-μέταλλο. Όπως προβλέπει η αρχή του Pauli, όταν ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από ένα (μεταλλικό) ηλεκτρόδιο για ένα άλλο, ουσιαστικά φεύγει από μια ενεργειακή κατάσταση για να καταλάβει μια άλλη κενή ενεργειακή κατάσταση, με πιθανότητα να τη βρει αυτή που δίνεται από τη κατανομή Fermi- Dirac:

$$f(e) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (1)$$

Όπου μ είναι το χημικό δυναμικό ,δηλαδή η ενέργεια Fermi στο απολυτο μηδέν.

Η πιθανότητα να βρεθεί μια κενή ενεργειακή στάθμη στο ένα ηλεκτρόδιο και ταυτόχρονα μια κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη στο άλλο (ίδιου τύπου) ηλεκτρόδιο ,ενέργειας E , είναι

$$f(e) \times [1 - f(e)] \quad (2)$$

Αν εφαρμόσουμε μια θετική τάση V_b στο ένα ηλεκτρόδιο, το χημικό δυναμικό μ θα μεταβληθεί

σε $\mu - eV_b$. Η κατανομή Fermi-Dirac τώρα θα είναι:

$$f(E + eV_b) = \frac{1}{1 + e^{[(E - eV_b) - \mu]/k_B T}} \quad (3)$$

Η πιθανότητα που περιγράφεται από τη σχέση (2) στη περίπτωση αυτή γίνεται

$$F(E) \times [1 - f(E + eV_b)] \quad (4)$$

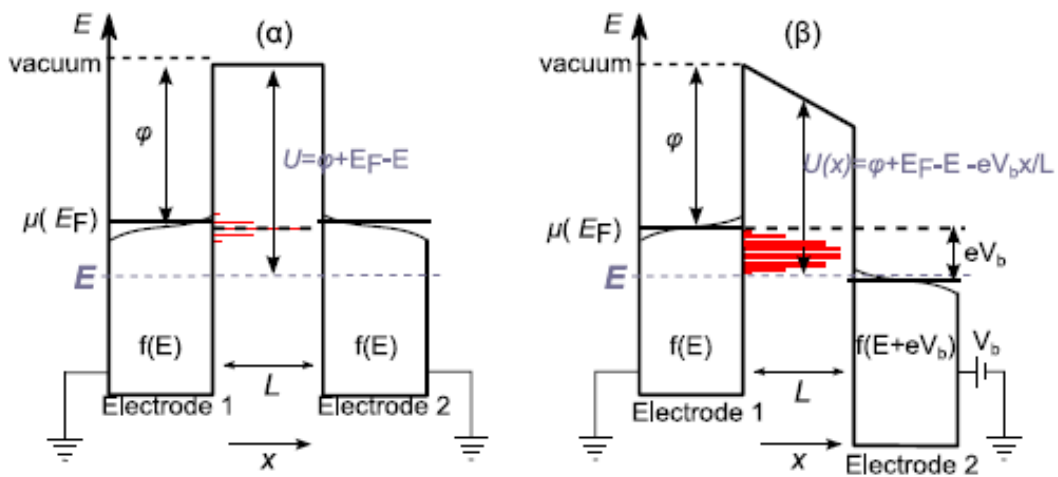
Το ύψος του φραγμού δυναμικού (για $V_b=0$) είναι

$$U = \varphi + E_f - E \quad (5)$$

Όπου φ : το έργο εξαγωγής.

Για $V_b > 0$ ο φραγμός δυναμικού μεταβάλλεται με την απόσταση σύμφωνα με την σχέση (5) όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα :

$$U = \varphi + E_f - E - \frac{eV_b x}{L} \quad (6)$$



Εικόνα 10 Ενεργειακά διαγράμματα για μία ζεύξη σήραγγας αποτελούμενη από δύο ηλεκτρόδια για (α) $V_b=0$ και (β) $V_b>0$

Λαμβάνοντας υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από της γεωμετρία της επαφής σήραγγας ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια[6] ο φραγμός δυναμικού U υπολογίζεται από την σχέση:

$$U_{image} = -1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (7)$$

Όπου ϵ_0 η σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_r αυτή του υλικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια.

Το ύψος του φραγμού γίνεται τώρα

$$U(x) = \phi + E_f - E - \frac{eV_b x}{L} - 1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (8)$$

Το ύψος του U δίνεται από τη σχέση

$$U = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx \quad (9)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου οι θερμικές διακυμάνσεις είναι περίπου $kBT=25$ meV ,αρκετά μικρότερες από το ύψος τυπικών φραγμών δυναμικού. Η πιθανότητα μετάδοσης φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας (T) για έναν ευρύ φραγμό δυναμικού φθίνει (και μάλιστα εκθετικά) για αυξανόμενο εύρος φραγμού (L):

$$|T|^2 \approx e^{-2kL} \quad (10)$$

Όπου k η σταθερά αποσβεσης η οποία εξαρτάται από το ύψος του φραγμού (U) και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$k = \frac{\sqrt{2m\bar{U}}}{\hbar} \quad (11)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου. Εφαρμόζοντας και δοκιμάζοντας τις παραπάνω σχέσεις σε ηλεκτρόδια χρυσού και προσεγγίζοντας τον φραγμό δυναμικού με την τιμή του έργου εξαγωγής ($\phi=5.1$ eV), η σταθερά k προκύπτει ίση με $k=1.1 \text{ \AA}^{-1}$. Το πλήθος των ηλεκτρονίων που κινούνται μέσα από την επαφή σήραγγας είναι:

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] \quad (12)$$

Όπου ρ η πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτροδίων. Προσθέτοντας όλες τις συνεισφορές από όλες τις τιμές ενεργειών προκύπτει η συνολική μεταφορά φορέων μέσω φαινομένου σήραγγας από το ένα ηλεκτρόδιο(1) στο άλλο (2):

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (13)$$

Ενώ αντίστροφα, από το δεύτερο ηλεκτρόδιο (2) στο πρώτο (1)

$$\Gamma_{2 \rightarrow 1}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [1 - f(E)] [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (14)$$

Το ρεύμα λόγω φαινομένου σήραγγας είναι $I = e\Gamma$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (15)$$

όπου

$$\Gamma = \Gamma_{1 \rightarrow 2} - \Gamma_{2 \rightarrow 1} \quad (16)$$

Για μικρές τιμές πόλωσης $eV_b \ll E_f$ και για τιμές θερμοκρασίας δωματίου τα ενεργειακά επίπεδα κοντά στην ενέργεια Fermi κυριαρχούν στα φαινόμενα σήραγγας. Η σχέση (15), λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα καταστάσεων και την πιθανότητα μετάδοσης για την ενέργεια Fermi γίνεται:

$$I \approx \frac{\sigma_0}{e} \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (17)$$

Όπου σ_0 :

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho(E_f)^2 |T(E_f)|^2 \quad (18)$$

Λύνοντας το ολοκλήρωμα της σχέσης (17) παίρνουμε το αποτέλεσμα eV_b και συνεπώς προκύπτει το ρεύμα σήραγγας

$$I = \sigma_0 V_b \quad (19)$$

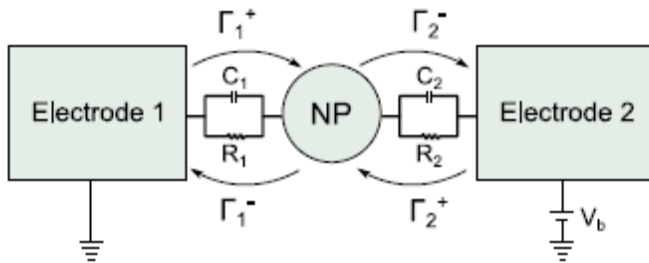
Η εξίσωση (19) υποδεικνύει πως η αγωγιμότητα είναι το σ_0 . Αφού το σ_0 εξαρτάται από το $|T(E_f)|^2 \approx \exp(-2kL)$, η αγωγιμότητα σήραγγας φθίνει εκθετικά με την αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων και δεν παρουσιάζει κάποια προφανή εξάρτηση από την θερμοκρασία

$$\sigma_0 \propto \exp(-\beta L) \quad (20)$$

όπου $\beta = 2\kappa$

2.8 Επίδραση φαινομένων φόρτισης

Υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ της ελάχιστης ενέργειας που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου μεταξύ σωματιδίων, δηλαδή της ενέργειας ενεργοποίησης, και του μεγέθους του νανοσωματιδίου. Αυτό που διαπιστώνεται είναι ότι όσο μειώνεται η διάμετρος του νανοσωματιδίου απαιτούνται μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης, το οποίο προκύπτει από την φόρτιση των νανοσωματιδίων με φορείς αγωγιμότητας.



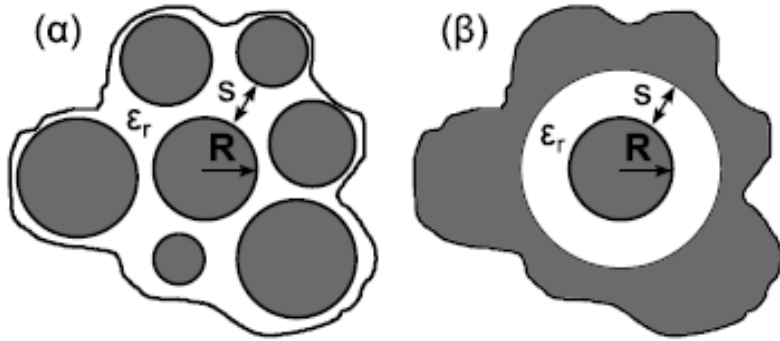
Εικόνα 11 Σχηματική αναπαράσταση ισοδύναμου κυκλώματος ζεύξης σήραγγας

Μια προσέγγιση για την εξαγωγή της σχέσης της ενέργειας φόρτισης είναι να θεωρήσουμε το νανοσωματίδιο διαχωρισμένο σε (μέση) απόσταση s από αγωγίμο περιβάλλον νανοσωματιδίων όπως φαίνεται στην εικόνα 12. Ο ενδιάμεσος χώρος μεταξύ νανοσωματιδίου και αγωγίμου περιβάλλοντος μπορεί να θεωρηθεί πως είναι διηλεκτρικό διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r . Τότε, η χωρητικότητα του νανοσωματιδίου είναι: [5]

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right)^{-1} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{R(R+s)}{s} \quad (21)$$

Ενώ η ενέργεια φόρτισης είναι

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right) = e^2 \frac{R^{-1} - (R+s)^{-1}}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (22)$$



Εικόνα 12 (α) Αγωγίμο νανοσωματίδιο ακτίνας R διαχωρισμένο από αγωγίμο περιβάλλον με διηλεκτρικό διηλ. Σταθεράς ϵ_r και μέση αποσταση s (β) Μοντελοποίηση του νανοσωματιδίου της (α)

Η εξίσωση (22) προβλέπει πως καθώς το R μικραίνει η E_c αυξάνει:

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = -\Delta R \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+s} \right) \approx -2 \frac{\Delta R}{R}, (R \gg s) \quad (23)$$

Το μήκος αλλά και το είδος της μοριακής διασύνδεσης σε εφαρμογές νανοσωματιδίων που έχουν παραχθεί με χημικές διεργασίες, επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης E_c [7],[8]. Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης κοντά στο μηδέν, προκύπτει κυρίως από ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργειες ίσες με $E_c + E_F$, ο αριθμός των οποίων μπορεί να υπολογιστεί από την κατανομή Fermi-Dirac:[9]

$$\int_{E_c + E_F}^{\infty} f(e) dE = \int_{E_c + E_F}^{\infty} \frac{dE}{1 + e^{[(E - E_F)/k_B T]}} \propto \int_{E_c + E_F}^{\infty} e^{[-(E - E_F)/k_B T]} dE = k_B T e^{-E_c/k_B T} \approx e^{-E_c/k_B T} \quad (24)$$

Στην προηγούμενη σχέση (24) η κατανομή Fermi-Dirac προσεγγίζεται από τη κατανομή Boltzmann.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (20) και (24) και θεωρώντας πως μια διάταξη από νανοσωματίδια διαφόρων (τυχαίων) μεγεθών που είναι χωρικά διαταραγμένα τυχαία, η συνολική αγωγιμότητα προκύπτει από τον συνδυασμό των τοπικών αγωγιμοτήτων σ , οι οποίες δίνουν ένα γενικευμένο μοντέλο θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius:

$$\sigma = e^{-\beta s} e^{-E_c/k_B T} \quad (25)$$

Όπου s η απόσταση μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων .

Η συνολική αγωγιμότητα του φιλμ των νανοσωματιδίων συνεπώς, είναι ο συνδυασμός αυτών των τοπικών αγωγιμοτήτων. Δομικές διαφοροποιήσεις του φιλμ επηρεάζουν τόσο την απόσταση s , όσο και την ενέργεια E_c , άρα την αγωγιμότητα σ [11-15].

Η επίδραση όλων αυτών των παραμέτρων αταξίας (μεταβολή μεγέθους νανοσωματιδίων, ενέργειας φόρτισης) στην αγωγιμότητα σ επιχειρείται να αναλυθεί μέσω προσομοιώσεων στη παρούσα διπλωματική εργασία

2.9 Δίκτυα νανοσωματιδίων με τυχαίες αντιστάσεις

Μια διαφορετική προσέγγιση για να εξηγηθούν μοντέλα αγωγιμότητας είναι το να θεωρηθούν τα σύνολα των νανοσωματιδίων σαν δίκτυα τυχαίων αντιστάσεων. Σε αυτή την προσέγγιση κάθε ζεύγος νανοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί πως χαρακτηρίζεται από μία αντίσταση:

$$R_{ij} = R_0 e^{2ks_{ij}} e^{E_{ij}/k_B T} \quad (26)$$

Όπου s_{ij} η απόσταση μεταξύ τους και E_{ij} η ενέργεια ενεργοποίησης. Κατά τόπους παραλλαγές και μεταβολές στην απόσταση μεταξύ σωματιδίων και στην ενέργεια ενεργοποίησης επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στην αντίσταση. Η αντίσταση του δικτύου νανοσωματιδίων σε αυτή την περίπτωση μπορεί να εκτιμηθεί θεωρώντας πως στο φιλμ αναπτύσσεται ένα μονοπάτι ελάχιστης αντίστασης το οποίο συνδέει τα νανοσωματίδια. Ένα τέτοιο μονοπάτι μπορεί να βρεθεί αν για μια τυχαία αντίσταση R , κανείς θεωρήσει ότι δύο νανοσωματίδια συνδέονται μόνο αν η $R_{ij} < R$. Έστω επίσης πως το τμήμα των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων είναι η ρ . Αν η R είναι πολύ μικρή τότε ένα πολύ μικρό κομμάτι των νανοσωματιδίων συνδέονται και άρα όταν $R \rightarrow 0$ και η $\rho \rightarrow 0$, ενώ όσο η R αυξάνεται τόσο και η ρ αυξάνεται. Υπάρχει συνεπώς μία κρίσιμη τιμή της αντίστασης R_c , για την οποία τα συνδεδεμένα σωματίδια σχηματίζουν μία αγωγή αλυσίδα ή μονοπάτι ελάχιστης αντίστασης διαμέσου του φιλμ. Η ποσότητα των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων όταν η R γίνει R_c , αντιστοιχεί στο όριο του percolation, P_c . Το P_c είναι χαρακτηριστικό του δικτύου των νανοσωματιδίων και εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά. Για να εκτιμηθεί η R_c κανείς πρέπει να γνωρίζει την κατανομή των αντιστάσεων R_{ij} . [2]

Η αγωγιμότητα δικτύων μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί γενικά να περιγραφεί στα πλαίσια ενός θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας το οποίο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση για την αγωγιμότητα σ του φιλμ [10]:

$$\sigma \approx \exp(-\beta\delta) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (27)$$

όπου :

β είναι η σταθερά αποσβέσης του ρεύματος σήραγγας (tunneling decay constant),

δ η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων,
 E_A η ενέργεια ενεργοποίησης
 k_B η σταθερά του Boltzmann , και
 T η θερμοκρασία σε βαθμούς kelvin.

Η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από την σχέση:

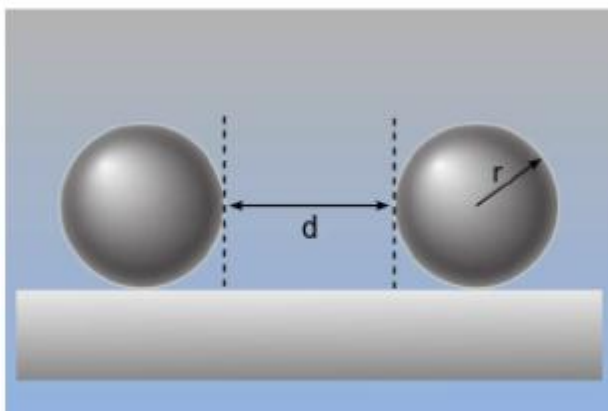
$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + \delta)^{-1}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (28)$$

Όπου r είναι η διάμετρος των νανοσωματιδίων, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του μέσου μεταξύ των νανοσωματιδίων.[2]

Επίσης, η πειραματικά μετρούμενη αντίσταση R_Ω συνδέεται με την αγωγιμότητα σ με την παρακάτω σχέση :

$$R_\Omega = \left(\frac{1}{\sigma}\right)\left(\frac{w}{dL}\right)\frac{1}{n-1} \quad (29)$$

Όπου w είναι η απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων,
 L το μήκος του ηλεκτροδίου,
 d το πάχος του φιλμ των νανοσωματιδίων και
 n ο αριθμός των δακτύλων του ηλεκτροδίου. [1]



Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση διπλανών πάνω στο υπόστρωμα νανοσωματιδίων

2.10 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Metallic Nanoparticles, John Blackman, Elsevier Science, ISBN :9780444512406
2. Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή Σκοτάδη Ευάγγελου, Νοέμβριος 2013, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ
3. Nanoparticles. From theory to application , second edition, Gunter Schmid, WILEY-VCH
4. M. Myers, J. Cooper, B. Pejic, M. Baker, B. Raguse, Functionalized graphene as an aqueous phase chemiresistor sensing material, *Sens. Actuators B*, 155 (2011), 154-158.
5. B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie, Hopping conductivity in granular disordered systems. *Adv. Phys.*, 24 (1975), 407.
6. J.G. Simmons, Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964), 2472-2481.
7. V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, Charge-transfer mechanisms between gold clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003 (6), 1121-1127.
8. G.R. Wang, et al., Correlation between nanostructural parameters and conductivity properties for molecularly-mediated thin film assemblies of gold nanoparticles, *Mater. Chem.*, 2007 (17) 457-462.
9. A. Zabet-Khosousi, A.A Dhirani, Charge transport in nanoparticle assemblies, *Chem. Rev.* 108 (2008), 4072-4124.
10. V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer, Hopping conductivity in disordered systems, *Phys. Rev. B*, 4 (1971), 2612-2620.
11. A.A Middleton, N.S. Wingreen, Collective transport in arrays of small metallic dots, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993), 3198-3201
12. A.S. Cordan, A. Goltzene, Electron transport in metallic dot arrays: Effect of a broad dispersion in the tunnel junction dimensions *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 3756-3763.
13. H.O. Mueller, K. Katayama, H. Mizuta, Effects of disorder on the blockade voltage of two-dimensional quantum dot arrays, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998), 5603-5609.
14. A.S. Cordan, Temperature behavior of multiple tunnel junction devices based on disordered dot arrays, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000), 345-352.
15. J. Johansson, D.B. Haviland, Random background charges and Coulomb blockade in one-dimensional tunnel junction arrays, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 142011-142016.

Κεφάλαιο 3

Θεωρία Διαφυγής (Percolation Theory)

3.1 Εισαγωγή στη Θεωρία Διαφυγής

Η θεωρία της διαφυγής ή διήθησης (percolation theory) είναι μια μαθηματική θεωρία που συχνά περιγράφεται σαν τη διαδικασία παρασκευής του γαλλικού καφέ. Συγκεκριμένα, η αναλογία συνίσταται στην ουσία (νερό) που διασχίζει αργά κάποιο μέσο (καφέ). Η θεωρία αναπτύχθηκε μετά το δεύτερο μισό του περασμένου αιώνα και συνδυάζει αρχές από διαφορετικές θεωρίες, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, όπως τις ανώμαλες δομές (fractals), τη διάχυση, τη θεωρία επανανικοποίησης και τις μεταβολές φάσης. [1],[3],[4]

Σε μία σύντομη ιστορική αναδρομή, η θεωρία αναπτύχθηκε από τους Paul Flory (βραβείο Nobel Χημείας 1974) και Walter Stockmayer. Η έρευνα των δύο Χημικών, που δραστηριοποιήθηκαν ιδιαίτερα στο τομέα των πολυμέρων, βασίστηκε στην ανάπτυξη ενός απλού μοντέλου πλέγματος για να περιγράψει τον πολυμερισμό (polymerization) και τη γελοποίηση (gelation). Από την θεωρία τους αυτή εφόρμησαν οι Broadbent και Hammersley, που μελέτησαν τη διάχυση ενός ρευστού από το εσωτερικό ενός μέσου σε αταξία. Τέλος, η θεωρία αυτή χρησιμοποιήθηκε ως εφαλτήριο για τη μαθηματική διατύπωση της θεωρίας της διάχυσης. [1],[3]

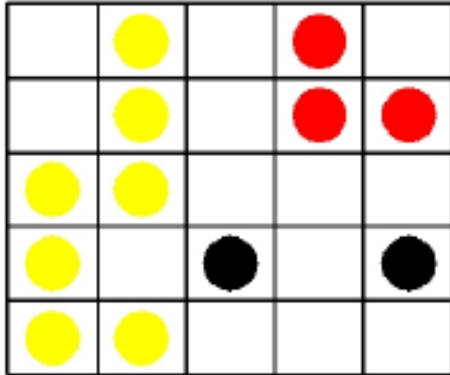
Η θεωρία διαφυγής είναι το απλούστερο μη-ακριβώς λυμένο μοντέλο μετάβασης φάσης. Συχνά, η μελέτη της θεωρίας διευκολύνει την κατανόηση πολλών άλλων φυσικών συστημάτων. Η γνώση της θεωρίας, των fractals και της Θεωρίας Κλίμακας (Scaling Theory) είναι εξαιρετικά σημαντική σε τομείς όπως η Φυσική, η Βιολογία και η γεωφυσική αλλά και σε πρακτικές εφαρμογές όπως η ανάκτηση πετρελαίου (oil recovery).[2]

Κλείνοντας αξίζει να σημειωθεί ότι πρόκειται για μια θεωρία αποδεδειγμένη όχι μόνο με πειραματικές προσομοιώσεις αλλά και σε πραγματικά πειράματα.[1]

3.2 Βασικοί ορισμοί

Θα ορίσουμε την διαφυγή μέσω ενός παραδείγματος, θεωρώντας ένα διδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα διάστασης k που εμπεριέχει k^2 σημεία. Κάθε σημείο μπορεί να είναι είτε κατειλημμένο (με πιθανότητα P) είτε όχι (με πιθανότητα $1 - P$).

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα κατειλημμένα σημεία του πλέγματος (χρωματισμένοι δίσκοι) μπορούν να είναι είτε μεμονωμένα είτε να αποτελούν συμπλέγματα περισσότερων δίσκων. Ένα σύμπλεγμα είναι ένας σχηματισμός από γειτονικά κατειλημμένα σημεία ο οποίος δεν γειτνιάζει με κατειλημμένα σημεία. [1]

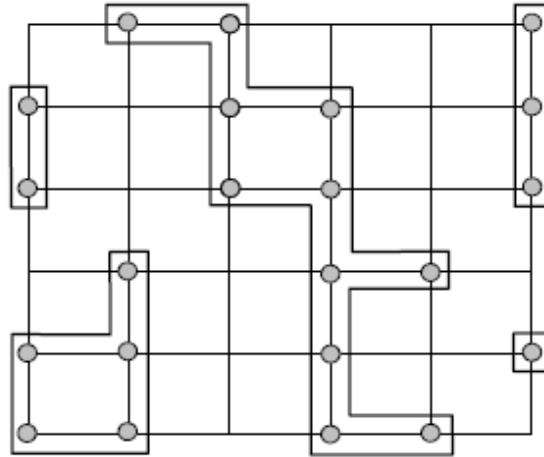


Εικόνα 14 Διαφυγή σε 2διάστατο τετραγωνικό πλέγμα γραμμικού μεγέθους $L=5$. Οι θέσεις είναι κατειλημμένες με πιθανότητα p . Στο άνωθεν πλέγμα, έχουμε συμπλέγματα (clusters) μεγέθους 7 (κίτρινο), μεγέθους 3 (κόκκινο) και δύο μεγέθους 1 (μαύρο). Τα συμπλέγματα σχηματίζονται καθώς αυξάνει η πιθανότητα p , και τα οποία περιβάλλονται από ελεύθερα σημεία. [2]

Η πιθανότητα P αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο του συστήματος, χαρακτηριστική για τις διάφορες πιθανές διαμορφώσεις του. Αυξανόμενης της τιμής της P , θα αυξάνονται τα κατειλημμένα σημεία και οι συστάδες-συμπλέγματα θα γίνονται όλο και περισσότερα. Μετά από κάποια τιμή P , όπως αναμενόταν και διαισθητικά, τα συμπλέγματα θα αρχίσουν να συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας όλο και μεγαλύτερες συστάδες.

Για κάποια κρίσιμη τιμή της πιθανότητας $P = P_c$, ένα μεγάλο σύμπλεγμα θα διασχίσει όλο το πλέγμα, συνδέοντας την μία πλευρά (άκρη) του με την άλλη. Σε αυτή τη περίπτωση, θεωρώντας ότι αυτό το πλέγμα αποτελεί ένα «βατό μονοπάτι» από τη μία πλευρά του πλέγματος στην απέναντι, όπου κάποιος «υποθετικός πεζός» θα μπορούσε να περπατήσει μέσω αυτού απρόσκοπτα απ'τήν (έστω) κάτω πλευρά στην απέναντι (έστω άνω) πλευρά. Σε αυτή τη περίπτωση μπορούμε να ονομάσουμε το σύστημα ότι βρίσκεται σε **κατάσταση διαφυγής**.

Εαν συνεχίσουμε να αυξάνουμε την τιμή P , τα διάφορα άλλα συμπλέγματα που έχουν σχηματιστεί, πλην αυτού που ένωσε τις δυο πλευρές, έστω σύμπλεγμα A, θα αρχίσουν να συνδέονται με το A. Σε κάθε περίπτωση, μικρά συμπλέγματα και μη κατειλημμένες θέσεις θα συνεχίσουν να υπάρχουν στο πλέγμα, που θα μειώνονται όσο η τιμή p τείνει να γίνει 1.

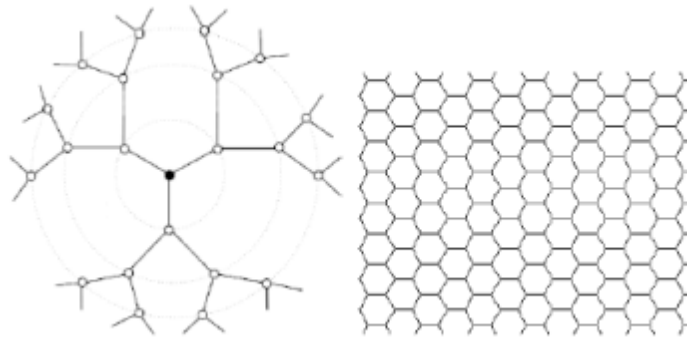


Εικόνα 15 Σύστημα σε κατάσταση διαφυγής, με $p \geq p_c$. Ένα κυρίαρχο σύμπλεγμα A έχει σχηματιστεί, ενώ υπάρχουν ακόμα μικρότερα συμπλέγματα διαφόρων μεγεθών.

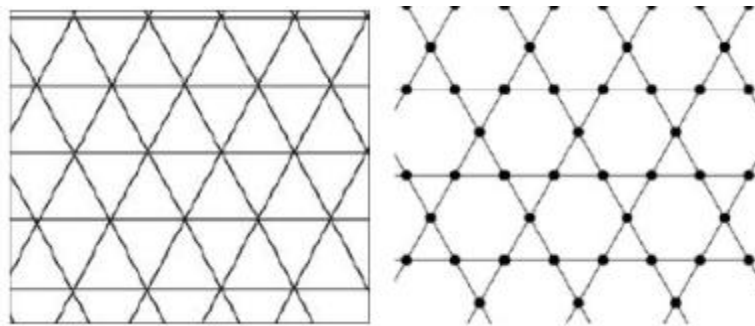
Συνοψίζοντας έχουμε:

- $0 \leq p < p_c$ Στο πλέγμα συναντώνται κυρίως μικρά συμπλέγματα(clusters) και αρκετά μεμονωμένα σημεία. Δεν υπάρχει σύμπλεγμα που να συνδέει τις δύο πλευρές του πλέγματος.
- $p = p_c$ Το πλέγμα βρίσκεται για πρώτη φορά σε κατάσταση διαφυγής, δηλαδή υπάρχει σύμπλεγμα που εκτείνεται από τη μία πλευρά του πλέγματος ως την απέναντι της. Μεμονωμένα σημεία και μικρότερα πλέγματα ναι μεν υπάρχουν αλλά βαίνουν μειούμενα στο πλήθος.
- $p_c < p \leq 1$ Όσο η τιμή αυξάνει, αυξάνει το κυρίαρχο σύμπλεγμα, λαμβάνοντας όλο και μεγαλύτερο μέρος του πλέγματος. Τα μικρά και μεμονωμένα πλέγματα μειώνονται.

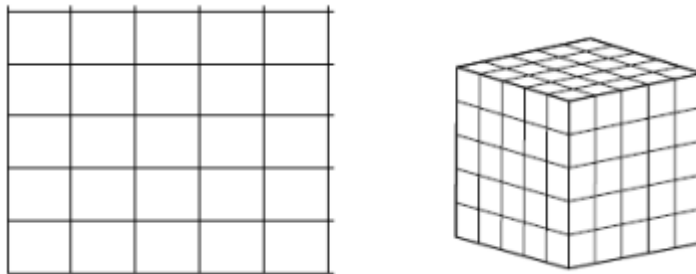
Φυσικά, το τετραγωνικό πλέγμα δεν είναι η μόνη πιθανή διάταξη που εξετάζει η θεωρία της διαφυγής. Χαρακτηριστικά είδη άλλων πλεγμάτων που μελετώνται είναι το πλέγμα Bethe ,το τριγωνικό,το εξαγωνικό, διάφορα πλέγματα τριών διαστάσεων (πχ κυβικό) κ.α.



Εικόνα 16 πλέγματα Bethe (αριστερά) και honeycomb (δεξιά)

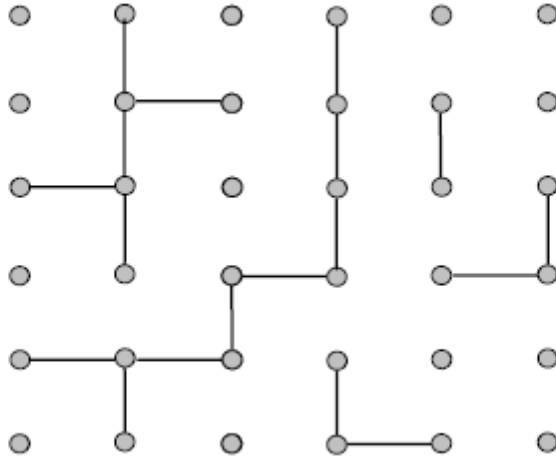


Εικόνα 16 (ii) τριγωνικό πλέγμα (αριστερά) και πλέγμα kagome (δεξιά)



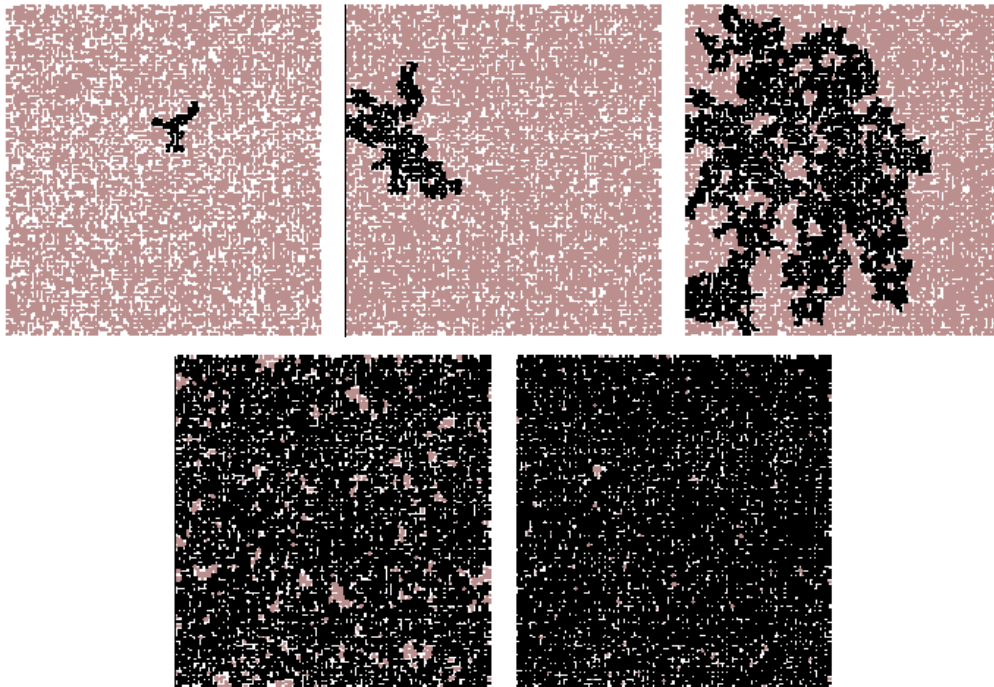
Εικόνα 16 (iii) τετραγωνικό πλέγμα (αριστερά) και απλό κυβικό πλέγμα (δεξιά)

Μια διαφορετική προσέγγιση για ανάλυση στη θεωρία της διαφυγής είναι να θεωρήσουμε ένα νέο μοντέλο, στο οποίο όλα τα πλεγματικά σημεία θεωρούνται κατειλημμένα και η μελέτη της θεωρίας περιορίζεται στους δεσμούς που τα συνδέουν. Στο σύστημα αυτό, για την οριακή τιμή $p=p_c$, οι δεσμοί δημιουργούν όπως και πριν ένα μονοπάτι από συνδέει τη μια πλευρά του πλέγματος με την απέναντι. Συνεπώς, αν η πιθανότητα P περιγράφει τον αριθμό των δεσμών, το πρόβλημα ανάγεται σε πρόβλημα διαφυγής δεσμών.



Εικόνα 17 όλα τα πλεγματικά σημεία είναι κατειλημμένα και αυξανόμενης της πιθανότητας p δημιουργούνται δεσμοί ανάμεσα τους. Βρισκόμαστε στη περίπτωση $p \geq p_c$ αφού κάποιο σύμπλεγμα συνδέει τις δύο πλευρές (κυρίαρχο).

Κλείνοντας την ανάλυση αυτή, έχουμε καταστήσει σαφή τον πολύ σημαντικό ρόλο της κρίσιμης τιμής της πιθανότητας $p = p_c$. Για την τιμή αυτή το σύστημα μεταβάλλεται, προκαλώντας μια μετάβαση φάσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως άλλωστε είναι και διαισθητικά αναμενόμενο, η κρίσιμη τιμή διαφέρει για τα είδη των πλεγμάτων, όπως παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Για διάφορες δομές πλεγμάτων, στο πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι κρίσιμες τιμές διαφυγής (για 2D και 3D πλέγματα). Η πλειοψηφία των τιμών έχουν υπολογιστεί με υπολογιστικές προσομοιώσεις (Monte-Carlo), καθώς αναλυτικές λύσεις υπάρχουν μόνο για ορισμένα απλά πλέγματα (Bethe και κάποια διδιάστατα). Η καινούρια παράμετρος Z που παρουσιάζεται αφορά στον μέγιστο δυνατό αριθμό των πιθανών πλησιέστερων γειτόνων. Η κρίσιμη τιμή είναι διαφορετική για διαφυγή σημείων και δεσμών, και μάλιστα παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερη για τη διαφυγή σημείων. [1]



Εικόνα 18 Διαφυγή σε τετραγωνικό πλέγμα(2D) πλευράς $L=150$. Οι Πιθανότητες κατάληψης είναι $p = 45\%$ 55% ; 59% ; 65% ; και 75% αντιστοιχα. Παρατηρούμε ότι η για $p=59\%$ 65% και 75% έχουμε διαφυγή

3.3 Αλγόριθμοι-προσομιώσεις Monte Carlo

Στη διαφυγή εφαρμόζονται στοχαστικές προσεγγίσεις αφού σαν θεωρία εφαρμόζεται σε συστήματα που βρίσκονται σε αταξία. Για την προσομοίωση τέτοιων συστημάτων ,παράγουμε πλέγματα τα οποία καλύπτονται από κάποια (ορισμένη) πιθανότητα p . Η μοντελοποίηση τέτοιων συστημάτων είναι ουσιαστικά μια στοχαστική μέθοδος προσομοίωσης και πιο συγκεκριμένα, μια προσομοίωση Monte-Carlo, αφού αξιοποιούμε μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών και κάνουμε χρήση μεγάλου αριθμού δειγμάτων.

Γνωστοί αλγόριθμοι

Ο αλγόριθμος **Hoshen-Kopelman** (1976)χρησιμοποιείται για την αναγνώριση και ταυτοποίηση των συμπλεγμάτων σε ένα πλέγμα ενώ είναι επίσης γνωστός με το όνομα Cluster Multiple Labeling Technique – CMLT. Ο αλγόριθμος αυτός έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά και θεωρείται αξιόπιστος,αποτελεσματικός και γρήγορος.

Ο αλγόριθμος **Depth-First Search** είναι ένας επαναληπτικός αλγόριθμος που χρησιμοποιείται ευρέως για την διάσχιση δομών. Στην θεωρία τη διαφυγής έχει εφαρμογή στην εύρεση των συμπλεγμάτων. [1]

3. 4 Εφαρμογές

Η θεωρία της διαφυγής αποτελεί ένα ιδιαίτερα κατάλληλο μοντέλο που μελετά προβλήματα διαφόρων επιστημονικών κλάδων. Αντιστοιχώντας ένα πλέγμα σε μια επιφάνεια δύο διαστάσεων, τα σημεία που τελούν υπό κατάληψη αντιστοιχούν σε θέσεις που καταλαμβάνεται από ύλη. Συνεπώς γίνεται εφικτή η μελέτη ελαστικών ιδιοτήτων, της διεργασίας κρυσταλλοποίησης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, αυτό δηλαδή που θα μελετήσουμε και στη παρούσα διπλωματική εργασία. Θα αναφέρουμε ένα ακόμα παράδειγμα, που αφορά την εφαρμογή της θεωρίας της διαφυγής στην εξάπλωση μιας δασικής πυρκαγιάς. Το δάσος είναι το πλέγμα και τα δέντρα τα κατειλημμένα σημεία. Καθώς η φωτιά εξαπλώνεται, μέσω του μοντέλου, είναι εφικτή η μελέτη της εξάπλωσης, αλλά και να απαντηθούν ερωτήματα όπως αν πρόκειται να καεί ολόκληρο το δάσος. Η θεωρία θα απαντήσει ακόμα ερωτήματα όπως που θα πρέπει να διανοιχθούν δασικοί δρόμοι και μονοπάτια ούτως ώστε να αποφευχθεί, στο μεγαλύτερο βαθμό, η διάδοση της φωτιάς. [1],[7],[8]

Τέλος θα αναφέρουμε επιγραμματικά γνωστούς τομείς εφαρμογών της θεωρίας. Τέτοιοι επιστημονικοί κλάδοι είναι ο ηλεκτρομαγνητισμός (φυσική), η χημεία, η επιστήμη υλικών, η γεωλογία, τα κοινωνικά συστήματα, τα ασύρματα δίκτυα, η αστρονομία και η κοσμολογία Στο πίνακα 1.3. παρατίθεται διάφορες εφαρμογές καθώς και η αντίστοιχη μεταβολή φάσης.[1],[9],[10],[11],[12],[13],[14],[15],[16],[17]

Φαινόμενο ή σύστημα	Μεταβολή φάσης
Flow of liquid in a porous medium	Local/extended wetting
Spread of disease in a population	Containment/epidemic
Communication or resistor networks	Disconnected/connected
Conductor-insulator composite materials	Normal/superconducting
Discontinuous metal films	Insulator/metal
Stochastic star formation in spiral galaxies	Nonpropagation/propagation
Quarks in nuclear matter	Confinement/Nonconfinement
Thin helium films on surfaces	Normal/superfluid
Metal-atom dispersions in insulators	Insulator/metal
Dilute magnets	Para/ferromagnetic
Polymer gelation, vulcanization	Liquid/gel
The glass transition	Liquid/glass
Mobility edge in amorphous semiconductors	Localized/extended states
Variable-range hopping in amorphous semiconductors	Resistor-network analog

Εικόνα 19 Συστήματα στα οποία η θεωρία διαφυγής δύναται να εφαρμοστεί άμεσα και οι αντίστοιχες μεταβολές φάσης που λαμβάνουν χώρα

3.5 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Θεωρία διήθησης και μεταβολές φάσης, Διδακτορική Διατριβή, Νικόλαος Τσακίρης, Τμήμα Φυσικής ΑΠΘ, Φεβρουάριος 2011
2. Percolation Theory , Dr. Kim Christensen, Blackett Laboratory, Imperial College London, October 2002
3. P.J. Flory. J. Chem. Phys., 10, 1941.
4. W.H. Stockmayer. J. Chem. Phys., 11, 1943.
5. S.R. Broadbent and J.M. Hammersley. Proc. Cam. Phil. Soc., 53, 1957.
6. M.E. Fischer and J.W. Essam. J. Math. Phys., 2, 1961.
7. G. Pruessner and H.J. Jensen. Phys. Rev. E, 65, 2002.
8. R. Zinck and V. Grimm. The Am. Natur., 174, 2009.
9. L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek. Phys. Rev. Lett., 93, 2004.
10. L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner. Nano Lett., 12, 2004
11. R. D. Groot and T. J. Madden. J. Chem. Phys., 108, 1998
12. A.J. Markworth, K.S. Ramesh, and W.P. Parks. J. Mater. Sci., 30, 1995
13. D. McKenzie and R.K. O’Nions. J. Pet., 32, 1991
14. G. Palla, A.-L. Barabási and T. Vicsek. Nature, 446, 2007.
15. M. Franceschetti, O. Dousse, D. Tse, P. Thiran. IEEE Trans. on Information theory, 3, 2007
16. R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
17. D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, London and Philadelphia, 1985.
18. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, (Taylor & Francis, 1994).
19. J. Adler, Physica A, 171, 453 (1991).
20. Iwan Jensen, J. Stat. Phys., 102, 865 (2000).
21. GEOFFREY GRIMMETT, *Percolation*, second edition, Springer, 1999.

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή αλγορίθμου προσομοίωσης αισθητήρα νανοσωματιδίων και υλοποίηση

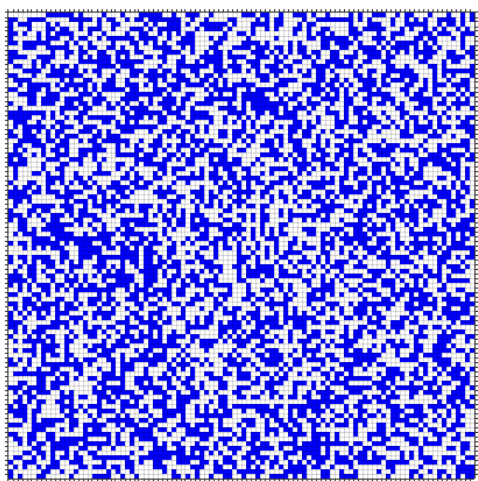
4.1 Εισαγωγή

Σε ένα υπόστρωμα π.χ. πυριτίου (ή σε κάποιο εύκαμπτο υμένιο για ειδικές εφαρμογές) σε δύο απέναντι πλευρές τοποθετούνται ηλεκτρόδια (συνήθως από χρυσό). Το υπόστρωμα καλύπτεται από φιλμ μεταλλικών νανοσωματιδίων (που στη παρούσα διπλωματική θα είναι νανοσωματίδια λευκόχρυσου(πλατίνα)), όπου όπως θα εξηγήσουμε αμέσως μετά, η διάμετρος τους θα ακολουθεί κανονική κατανομή από 1 έως 5 νανόμετρα. Η αποσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι ο κυριότερος παράγοντας για τη δημιουργία των αγώγιμων μονοπατιών (διαφυγή).

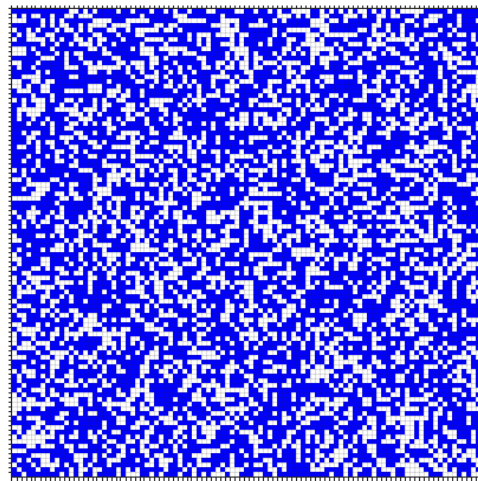
4.2 Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων

Προκειμένου να πραγματοποιήσουμε πειράματα προσομοίωσης ενός αισθητήρα νανοσωματιδίων γράφηκε κώδικας σε γλώσσα MATLAB (παράρτημα Α) . Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να εξηγήσουμε και να αναλύσουμε τη βασική ιδέα αλλά και πως πραγματοποιήσαμε την υλοποίηση της.

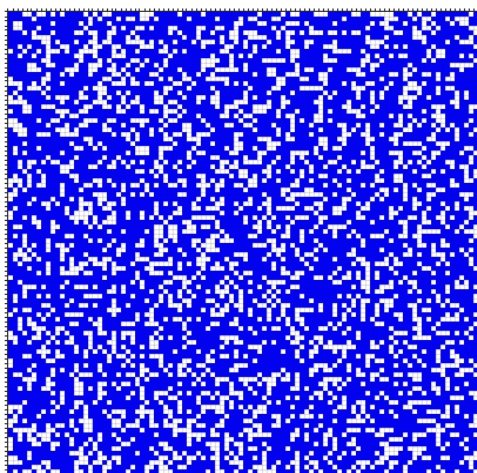
Το πρόγραμμα δημιουργεί ένα πίνακα (που αντιστοιχεί στο υπόστρωμα) με διαστάσεις στη κλίμακα των νανόμετρων που επιλέγονται από τον χρήστη, ενώ αρχικά κάθε κελί του έχει τη τιμή μηδέν. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο Monte Carlo (μέσω της χρήσης της συνάρτησης Rand του MATLAB), μεταβάλλουμε τυχαία τη τιμή κάποιων κελιών, το πλήθος των οποίων το ορίζουμε εμείς, από μηδέν σε ένα. Το πλήθος των κελιών που θα αλλάξουν περιεχόμενο το εκφράζουμε επι τοις εκατό (%). Πλέον το προς μοντελοποίηση φυσικό ανάλογο (μοντέλο) είναι ένα υπόστρωμα με νανοσωματίδια , σε τυχαίες συντεταγμένες , σε επικάλυψη επι τοις εκατό (κελιά με τιμή ένα) και κενές θέσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια (κελιά με τιμή μηδέν). Θεωρούμε ότι κάθε κελί έχει διάσταση 1x1 νανόμετρο και κάθε νανοσωματίδιο έχει διάσταση (διάμετρο) 1 νανόμετρο.



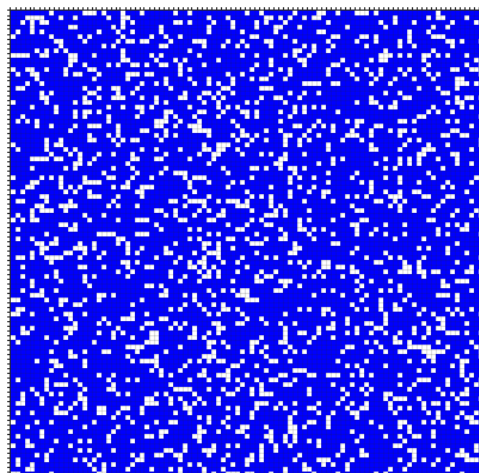
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 20. 50%(α) ,60% (β) ,70%(γ), 80%(δ) επικάλυψη νανοσωματιδίων για διάσταση 100x100nm

Σε δεύτερη φάση, βελτιώνοντας τη μοντελοποίηση και προσεγγίζοντας περισσότερο τη πραγματικότητα, τα νανοσωματίδια κατανέμονται στη διάταξη ακολουθώντας κανονική κατανομή όσον αφορά το μέγεθος τους. Συγκεκριμένα ,τα νανοσωματίδια πλέον έχουν μέγεθος(διάμετρο) από 1 έως 5 νανομετρα. Κάθε τετραγωνικό κελί εξακολουθεί να έχει διάσταση 1nm x 1nm.Τα νανοσωματίδια διαμέτρου 1 nm καταλαμβάνουν ένα κελί που χρωματίζεται με μπλε, τα νανοσωματίδια διαμέτρου 2 nm καταλαμβάνουν(2x2) κελιά που χρωματίζονται με κόκκινο , εκείνα που έχουν διάμετρο 3nm, 9 κελιά (3x3) χρώματος γαλάζιου, εκείνα με διάμετρο 4nm καταλαμβάνουν 16 κελιά χρώματος μοβ και τέλος αυτά που έχουν διάμετρο d=5 καταλαμβάνουν 25 κίτρινα κελιά.

Διάμετρος νανοσωματιδίου d	Χρώμα στη προσομοίωση
1	Μπλε
2	Κοκκίνο
3	Γαλάζιο
4	Μοβ
5	κιτρινο

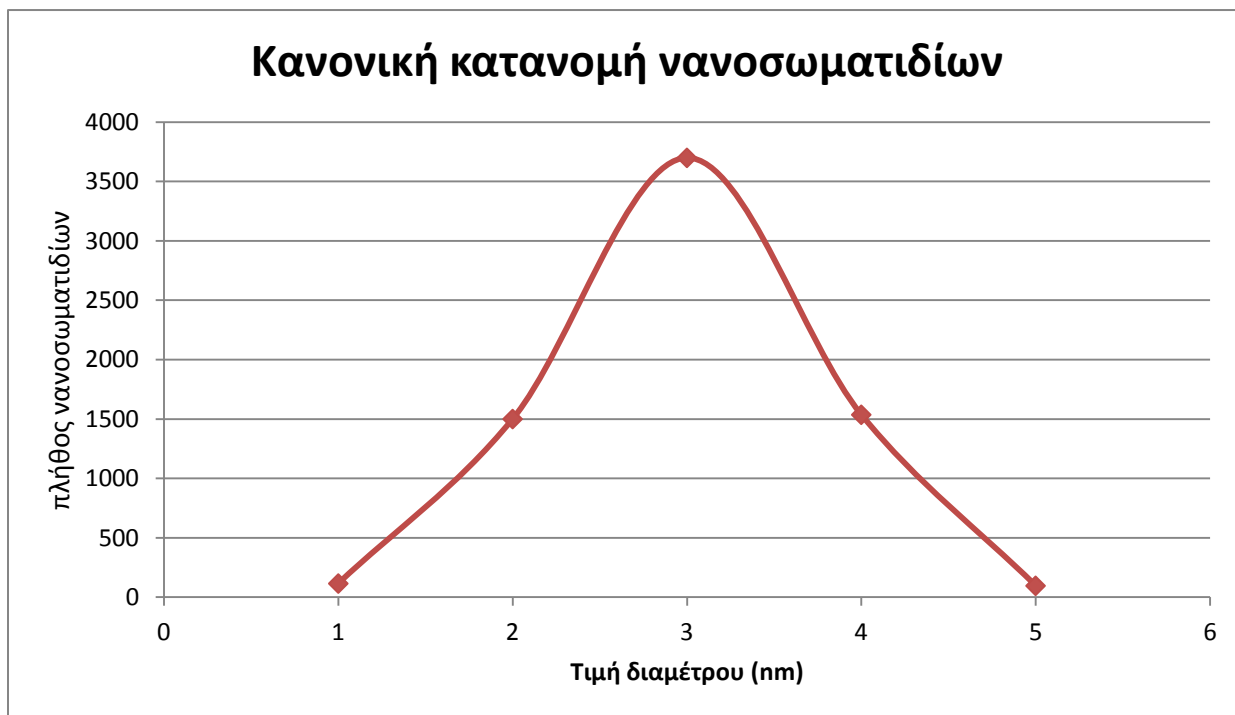
Πίνακας 1 Αντιστοιχία νανοσωματιδίων και χρωμάτων στο πρόγραμμα

Στά γραφήματα 1 και 2 που ακολουθούν επιλέξαμε μέση τιμή διαμέτρου ίση με 3 και διασπορά 0.68.



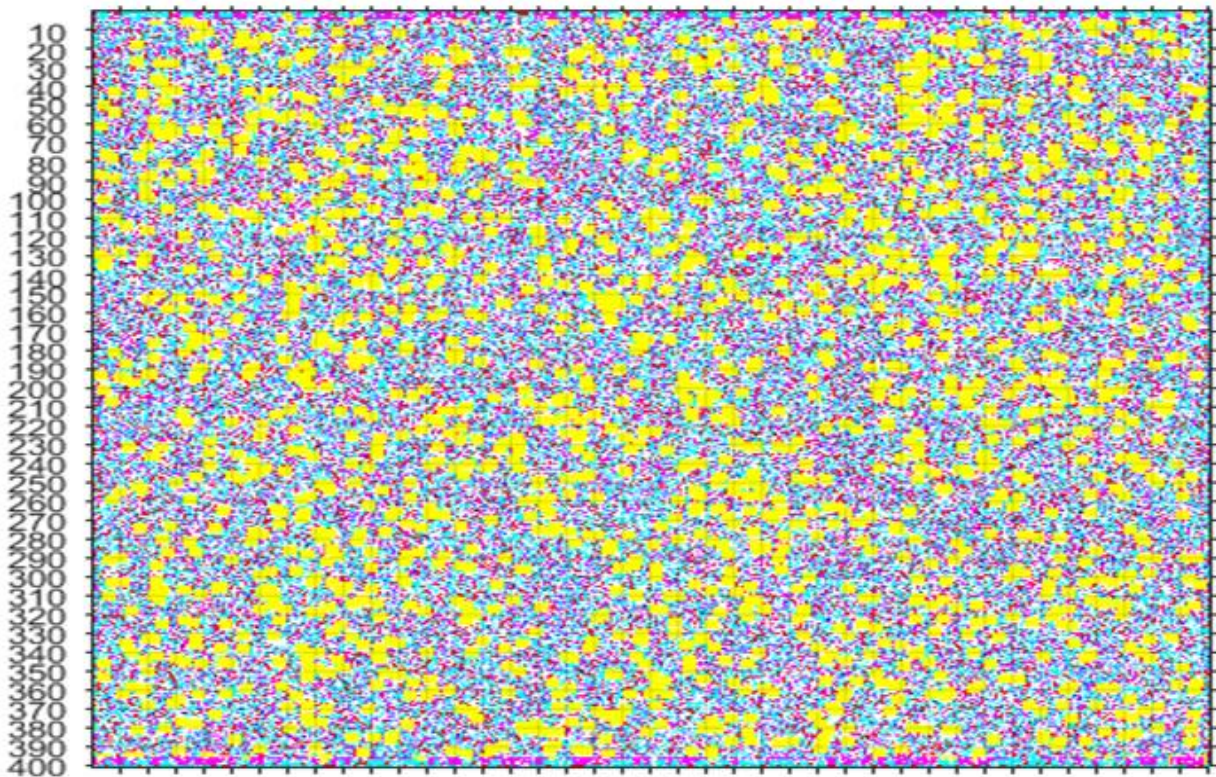
Γράφημα 1 Κατανομή των νανοσωματιδίων (πλήθος και τιμή διαμέτρου) σε 70% επικάλυψη και 100x100nm διαστάσεις

Στις γραφικές παραστάσεις ελέγχουμε και επιβεβαιώνουμε την αρτιότητα του αλγορίθμου κατασκευής νανοσωματιδίων τυχαίας διαμέτρου από $d=1$ έως $d=5$, που ακολουθούν κανονική κατανομή.

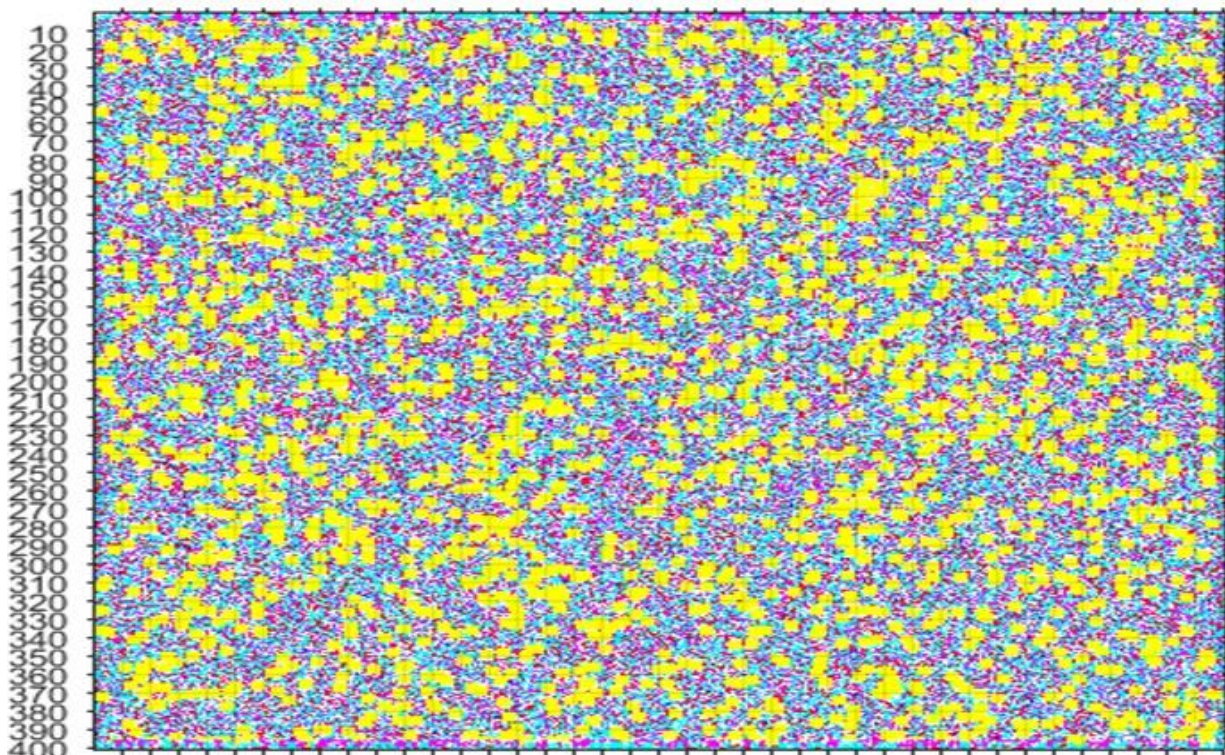


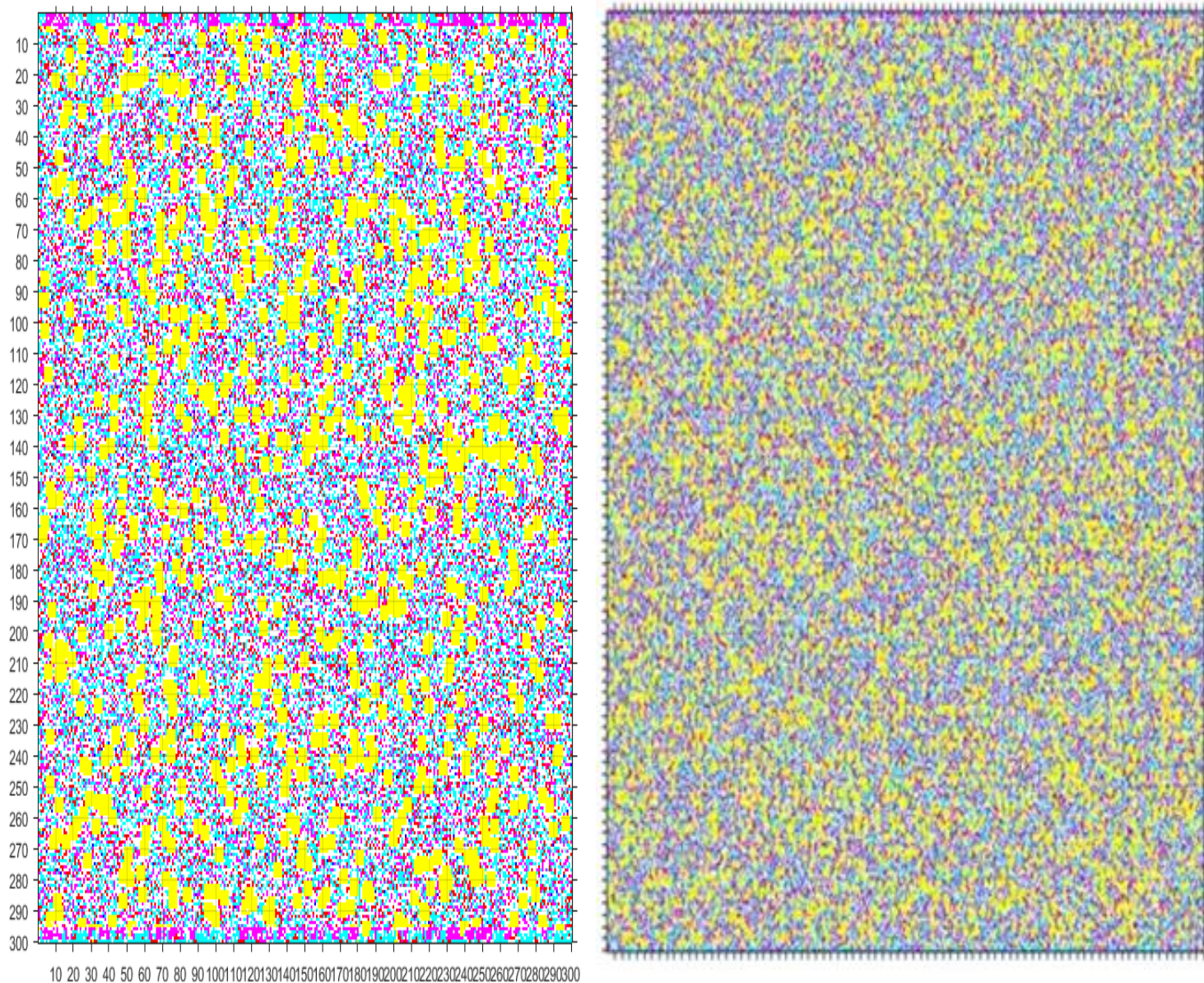
Γράφημα 2 κανονική κατανομή της διαμέτρου των νανοσωματιδίων για 70% επικάλυψη και 100x100nm διαστάσεις

Επειδή στη προσομοίωση αυτή υπάρχουν νανοσωματίδια μεγάλων διαστάσεων (συγκριτικά με τη προηγούμενη φάση του πειράματος), οι προσομοιώσεις έχουν νόημα αντίστοιχα για μεγαλύτερες διαστάσεις της διάταξης. Λόγω επίσης των μεγάλων διαστάσεων των νανοσωματιδίων, παρατηρούνται μεγάλα ποσοστά επικάλυψης μεταξύ τους, γεγονός απολύτως αποδεκτό και επιδιωκόμενο καθότι αυτό συμβαίνει και στα πραγματικά πειράματα. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε ορισμένες προσομοιώσεις για διάφορες διαστάσεις και επικαλύψεις. Τα διάφορα χρώματα απεικονίζουν τα μεγέθη των νανοσωματιδίων, όπως περιγράφηκαν προηγουμένως.



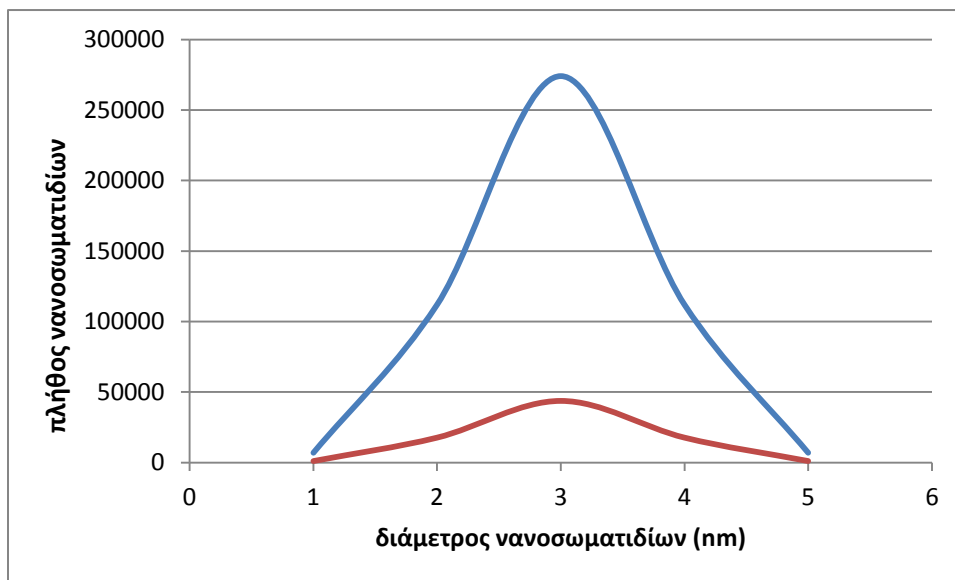
Εικόνα 21 400x400nm για επικάλυψη 67% (επάνω) και 78% (κάτω), για νανοσωματίδια μεγέθους διαμέτρου από 1 ως 5 νανομετρα.





Εικόνα 22 300x300nm με 63% επιφανειακή επικάλυψη (αριστερά) και 800x800 με 71% επικάλυψη (δεξιά)

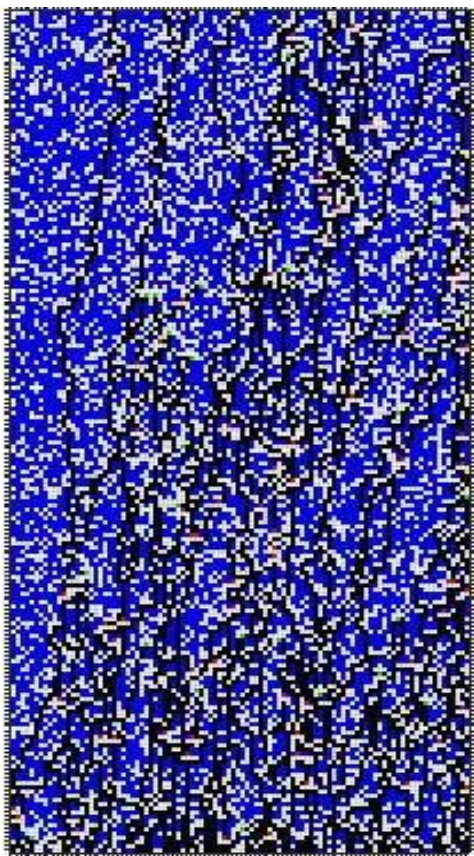
Παρακάτω ,στο γράφημα 3 ,παρουσιάζεται η κατανομή των νανοσωματιδίων. Η μπλε καμπύλη αφορά την εικόνα 22 (δεξιά) και η κόκκινη την εικόνα 22 (αριστερά)



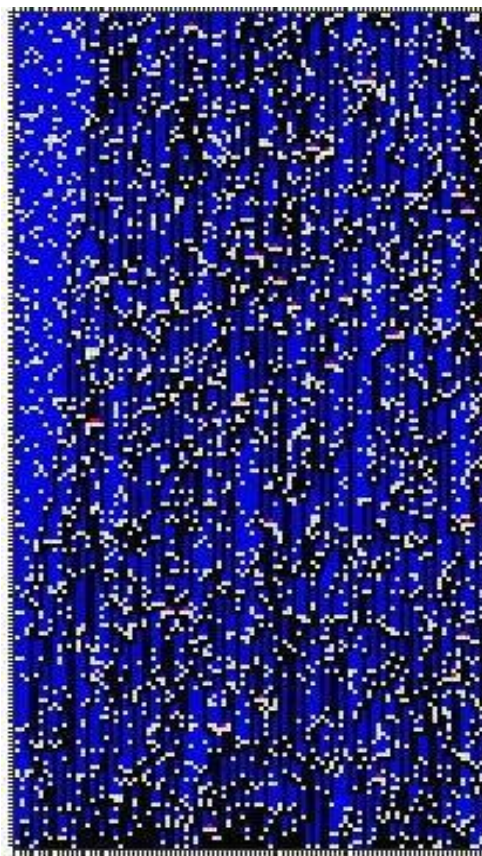
Γράφημα 3 Κανονική κατανομή της διαμέτρου των νανοσωματιδίων για την εικόνα 22. Η μπλε καμπύλη αφορά την εικόνα 22 (δεξιά) και η κόκκινη την εικόνα 22 (αριστερά).

Κατά τη τρίτη και σημαντικότερη φάση της προσομοίωσης, ο αλγόριθμος εντοπίζει τα αγωγίμα μονοπάτια, σύμφωνα με τη θεωρία της διαφυγής που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3. Συγκεκριμένα, σαρώνει τον πίνακα για να βρει τα συντομότερα μονοπάτια που αρχίζουν από τη κάτω πλευρά του πίνακα και καταλήγουν στη πάνω, δεδομένων κάποιων κριτηρίων επιλογής. Τα κριτήρια επιλογής των νανοσωματιδίων που θα συμμετέχουν στο μονοπάτι από τον αλγόριθμο που αναπτύχθηκε είναι τα εξής, με την σειρά προτεραιότητας που παρατίθενται:

- 1) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) στην από πάνω θέση
- 2) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) στην δεξιά θέση
- 3) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) στην αριστερή θέση
- 4) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) στην από πάνω δεξιά θέση
- 5) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) στην από πάνω αριστερή θέση
- 6) νανοσωματίδιο (κατειλημμένη θέση) πάνω από την από πάνω θέση (δύο θέσεις πάνω)



Εικόνα 24 16 αγώγιμα μονοπάτια (με μάρνο) για διάταξη 200x100 και 70% επικάλυψη



Εικόνα 23 33 αγώγιμα μονοπάτια (με μάρνο) για διάταξη 200x100 και 85% επικάλυψη

Αν δεν τηρείται τουλάχιστον ένα από τα προηγούμενα κριτήρια σε κάποια επανάληψη-σάρωση του πίνακα, ο αλγόριθμος διαγράφει το μονοπάτι και δεν το λαμβάνει υπόψιν, χρωματίζοντας πράσινο το τελευταίο νανοσωματίδιο. Έπειτα, οι συντεταγμένες κάθε μονοπατιού αποθηκεύονται προς επεξεργασία στο επόμενο στάδιο.

Σε αυτό το σημείο ο αλγόριθμος υπολογίζει τα σημαντικότερα δεδομένα αυτής της διπλωματικής εργασίας. Θα κάνουμε μια σύντομη υπενθύμιση της φυσικής που διέπει τα φαινόμενα που ο αλγόριθμος προσπαθεί να μοντελοποιήσει.

Όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 2, τα νανοσωματίδια γενικά εμφανίζουν διακριτές ενεργειακές στάθμες λόγω κβαντικού εντοπισμού των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων των ατόμων τους. Πιο συγκεκριμένα καθώς το μέγεθος του νανοσωματιδίου μειώνεται, η απόσταση ανάμεσα στις ενεργειακές καταστάσεις αυξάνεται (δηλαδή το χάσμα Kubo). Τα νανοσωματίδια, όταν σχηματίσουν μια στρώση επάνω σε μια επιφάνεια (μοντέλο 2D) λειτουργούν ως διακριτές κβαντικές νησίδες χωρισμένες από ένα φράγμα δυναμικού μειώνοντας έτσι την ικανότητα διέλευσης ηλεκτρονίων σε σχέση με τα χαρακτηριστικά που

παρουσιάζει το αντίστοιχο συμπαγές υλικό .

Ανάμεσα στους διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας για τις νανοσωματιδιακές δομές, που έχουν διατυπωθεί και επιβεβαιωθεί πειραματικά, επικρατέστεροι τους είναι:

A) διέλευση ρεύματος λόγω του φαινομένου σήραγγας (tunneling effect), και

B) η διαδικασία αλμάτων ηλεκτρικού φορτίου (thermally activated electron exchange).

Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας μέσω φαινομένου σήραγγας κυριαρχεί όταν ενδο-αποστάσεις των νανοσωματιδίων είναι από μερικά Angstrom έως 10nm.

Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας μέσω αλμάτων φορτίου εξαρτάται έμμεσα από την μεταξύ αποσταση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων (λόγω της ενέργειας ενεργοποίησης) αλλά κυρίως από την θερμοκρασία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ,ένας μηχανισμός αγωγιμότητας για φιλμ νανοσωματιδίων επάνω σε ένα υπόστρωμα είναι αυτός που δίνεται από την σχέση (27) του κεφαλαίου 2 επί μία προεκθετική σταθερά αγωγιμότητας σ_0

Οι παράγοντες οι οποίοι και παίζουν ρόλο συνεπώς όπως και γίνεται φανερό και από την σχέση αυτή είναι η αποσταση ανάμεσα στα μεταλλικά νανοσωματίδια αλλά και το μέγεθος των νανοσωματιδίων ,όπου με την αύξηση του μεγέθους τους ,αναμένουμε και ταυτόχρονα την αύξηση της αγωγιμότητας ενώ με την αύξηση της μεταξύ τους αποστασης αναμένουμε την μείωσή της.

Συνεπώς, γνωρίζοντας τις συντεταγμένες των μονοπατιών αγωγιμότητας υπολογίζουμε την αγωγιμότητα κάθε ζεύγους νανοσωματιδίων και έπειτα τη συνολική αγωγιμότητα και αντίσταση κάθε μονοπατιού ως εξής:

$$\text{Συνολική αγωγιμότητα μονοπατιού: } \frac{1}{\sigma_{tot}} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} + \frac{1}{\sigma_3} + \dots + \frac{1}{\sigma_n}$$

όπου n το πλήθος των αγωγιμοτήτων που προστίθενται στη συνολική (άρα το πλήθος των νανοσωματιδίων του μονοπατιού μείον ένα)

$$\text{Συνολική αντίσταση μονοπατιού } R_{tot} = \frac{1}{\sigma_{tot}} \frac{L}{A} ,$$

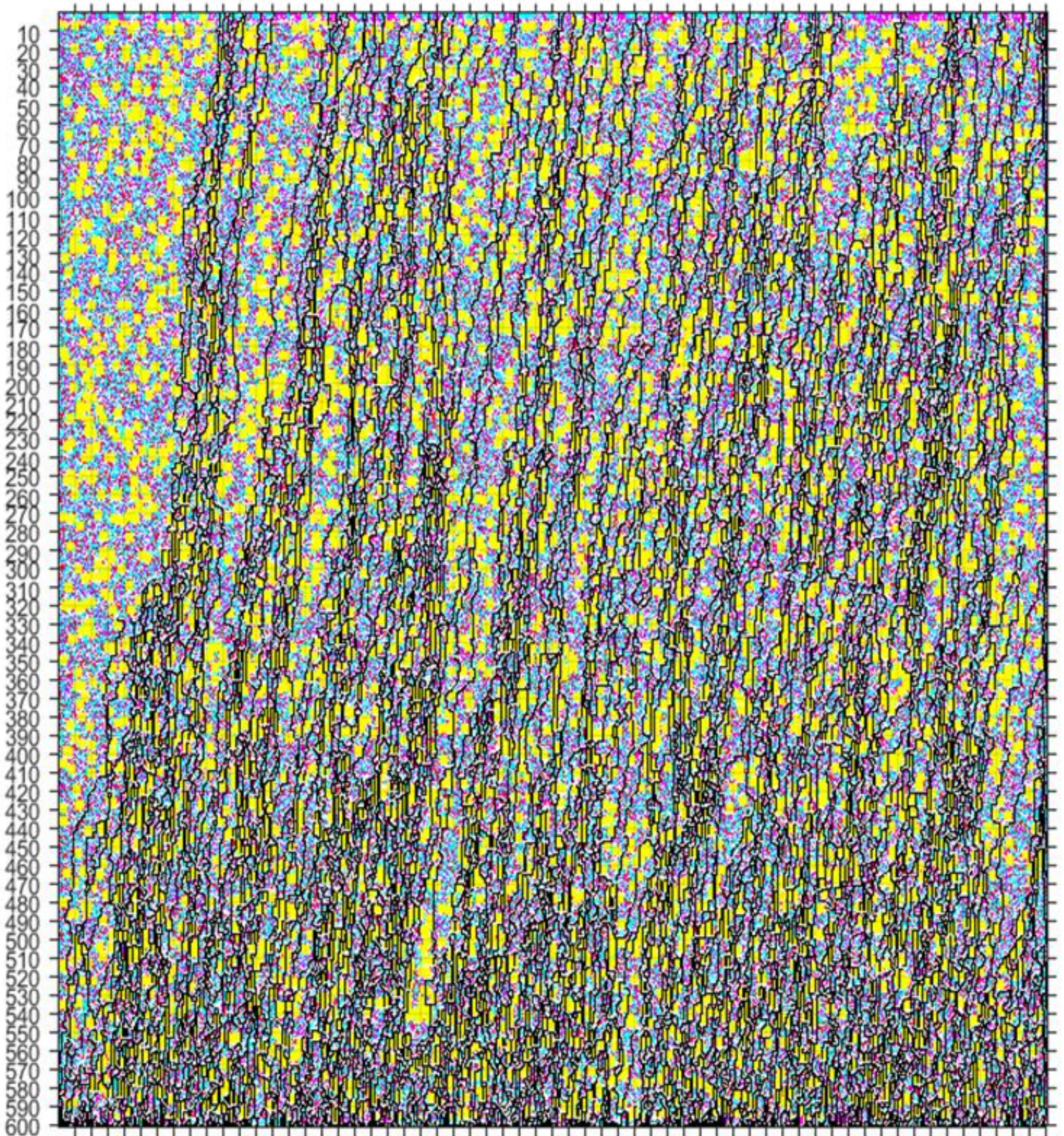
όπου L το μήκος του μονοπατιού και A το εμβαδόν διατομής.

Ως αποσταση λογίζουμε την αποσταση “edge to edge”, δηλαδή την αποσταση φλοιού με φλοιό κάθε νανοσωματιδίου. Αυτό πραγματοποιείται μετρώντας την αποσταση των κέντρων τους και αφαιρώντας στη συνέχεια την τιμή των ακτίνων τους. Σε περίπτωση αλληλοκάλυψης, οπότε η τιμή της αποστασης προκύπτει αρνητική, τη θεωρούμε 0 (μηδέν) οπότε και εμπίπτει στην περίπτωση (i) που ακολουθεί. Λόγω των κριτηρίων επιλογής μονοπατιού, όπως περιγράφηκαν προηγουμένως, οι δυνατές αποστάσεις μεταξύ νανοσωματιδίων είναι :

- i) 0 (μηδέν)nm, στη περίπτωση που δύο διπλανά κελιά είναι κατειλημμένα,άρα τα νανοσωματίδια εφάπτονται ή στη περίπτωση αλληλοκάλυψης
- ii) 0,414nm, στη περίπτωση που η θέση των νανοσωματιδίων εμπίπτει στη περίπτωση (4) και (5) των κριτηρίων επιλογής της σελίδας 45
- iii) 1nm, στη περίπτωση που η θέση των νανοσωματιδίων εμπίπτει στη περίπτωση (6) των κριτηρίων επιλογής της σελίδας 45

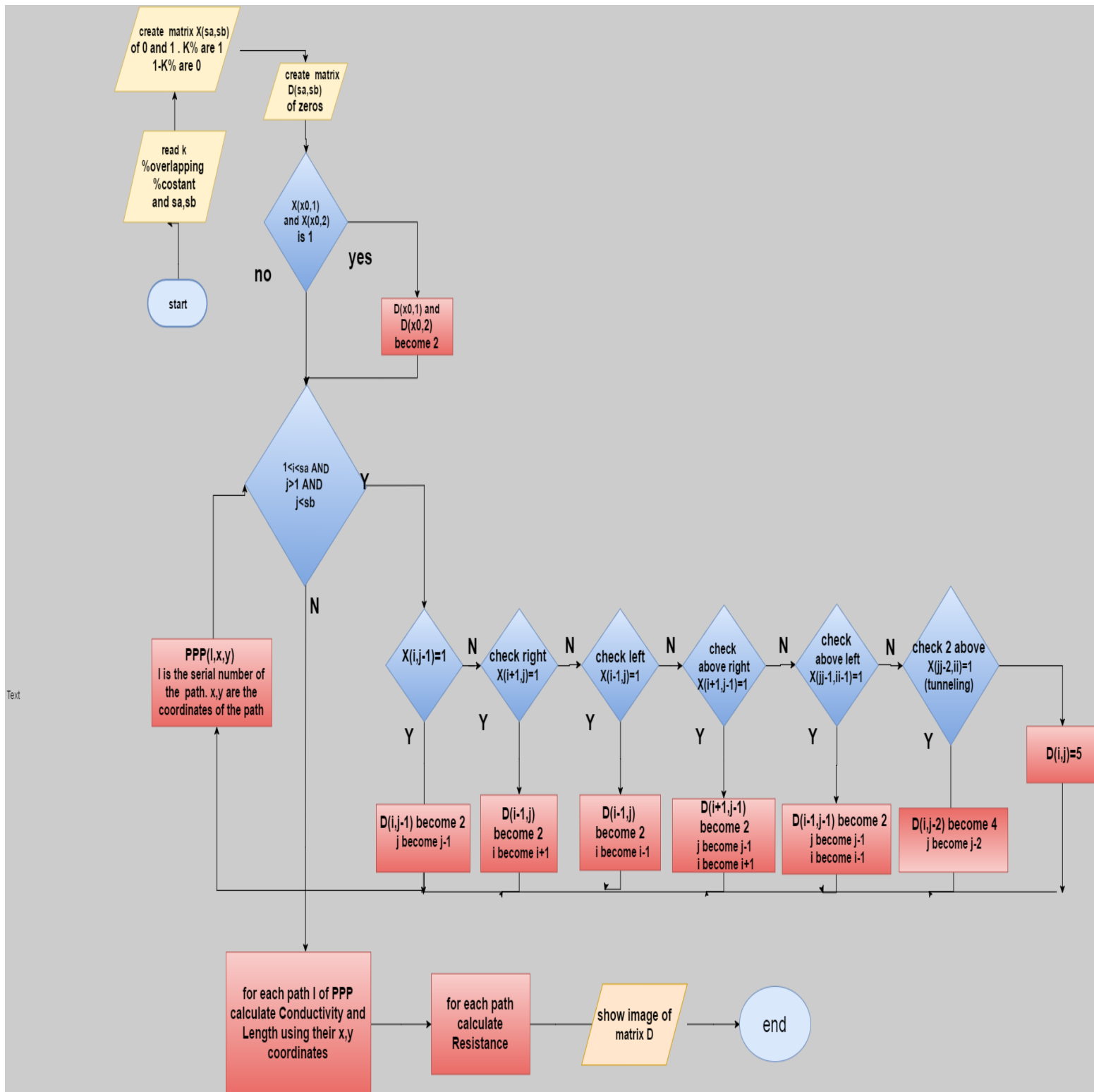
Σημειώνουμε ,πως οι περιπτώσεις (ii) και (iii) αφορούν σε φαινόμενα σήραγγας.

Στη τελευταία φάση της βασικής προσομοίωσης, το πρόγραμμα επιστρέφει γραφικά την εικόνα των αγώγιμων μονοπατιών,τις αγωγιμότητες και τις αντιστάσεις τους.



Εικόνα 25 Αγωγή μονοπάτια, 600x600nm, 75% επικάλυψη. Πλήθος μονοπατιών: 65

Ακολουθεί το διάγραμμα ροής (flow chart) του βασικού προγράμματος



4.3 Καθορισμός αρχικών συνθηκών

Όλο το πρόγραμμα τρέχει για φυσικές τιμές στο SI. Έτσι, οι αρχικές τιμές είναι:

Στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο e	$1.60217 \cdot 10^{19}$ C
Διηλεκτρική σταθερά για το μέσο ανάμεσα στα νανοσωματίδια ϵ_r	Αέρας
	Πολυμερή 10-200
Η διηλεκτρική σταθερά του κενού ϵ_0	$8.8541 \cdot 10^{12}$ F/m
Η σταθερά του Boltzmann K_b	$1.38 \cdot 10^{23}$ J/K
Προεκθετική σταθερά της σχέσης (17) S_0	10^3 S
Σταθερά electron coupling για ηλεκτρόδια χρυσού b , με $b=2k$	$k= 1.1 \text{ \AA}^{-1}$
Διάμετρος νανοσωματιδίων d	1 m^{-9} έως 5 m^{-9}
Ακτίνα νανοσωματιδίων r	0.5 m^{-9} έως 2.5 m^{-9}
Πλάτος διατομής των ηλεκτροδίων	40 m^{-9}
Μήκος sa και πλάτος sb διάταξης	100 m^{-9} ως 1200 m^{-9}
Θερμοκρασία T	300 K

Πίνακας 2

Η τιμή της θερμοκρασίας θεωρούμε ότι παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Αρχικά θα τρέξουμε το πρόγραμμα για θερμοκρασία δωματίου (300 K). Θα δοκιμάσουμε και άλλες τιμές στη συνέχεια, και θα διαπιστώσουμε κατά πόσον αυτή επηρεάζει τις τιμές των αντιστάσεων.

Το πλάτος διατομής των ηλεκτροδίων τίθεται ίσο με 40. Πολλαπλασιάζοντας το με το μήκος της διάταξης προκύπτει το ολικό εμβαδό διατομής των ηλεκτροδίων.

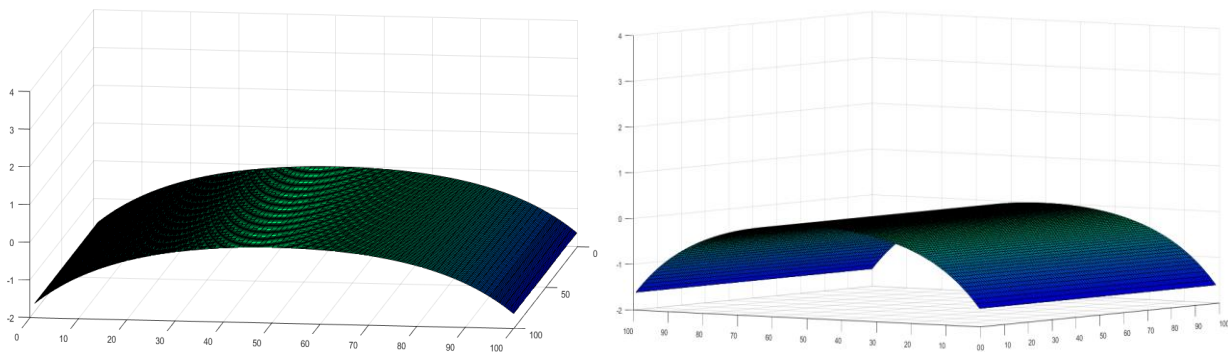
4.4 Εφαρμογή μηχανικής τάσης στον αισθητήρα

Αυτό το κομμάτι του προγράμματος αποτελεί μια εφαρμογή του κεφαλαίου 4, όπου θα υποβάλουμε τον αισθητήρα μας σε καμπτική μηχανική τάση, δηλαδή δύναμη κάθετη στο επίπεδο του, προκαλώντας κάμψη της επιφάνειας του.

Ο αλγόριθμος τώρα θα βρει τα αγώγιμα μονοπάτια, την αντίσταση και την αγωγιμότητα τους, υπο την εφαρμογή αυτής της τάσης, συνεπώς έχοντας προκαλέσει κάποια παραμόρφωση στη διάταξη. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία όπου εξετάστηκαν δείγματα υπο τάση με ακτίνες X, τα νανοσωματίδια τείνουν να διατηρούν τη θέση την οποία είχαν καταλάβει. Συνεπώς κατά την εφαρμογή της καμπτικής μηχανικής τάσης, κάθετης προς το επίπεδο του φιλμ και του υποστρώματος, οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, αυξάνονται και ως εκ τούτου η πιθανότητα μεταπήδησης ενός ηλεκτρονίου από το ένα στο

άλλο μειώνεται οπότε θα πρέπει να αναμένουμε αύξηση των τιμών των αντιστάσεων των αγώγιμων μονοπατιών, με ανάλογη μείωση της αγωγιμότητας.

Ο αλγόριθμος υπολογίζει όπως και πριν τα μονοπάτια, μόνο που τώρα η τιμή της απόστασης μεταξύ δυο διαδοχικών, στο μονοπάτι, νανοσωματιδίων δεν είναι υπολογισμένη στις δύο διαστάσεις αλλά στις τρεις. Συγκεκριμένα, υπο την τάση που ασκείται, η διάταξη παραμορφώνεται και συγκεκριμένα καμπυλώνεται όπως στην εικόνα 26.



Εικόνα 26 Η μοντελοποιούμενη παραμόρφωση λόγω κάμψης

Η παραμόρφωση στη προσομοίωση, όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, είναι τέτοια ώστε να κάμπτεται τόσο η πλευρά εφαρμογής της ηλεκτρικής τάσης (οριζόντια διάσταση), όσο και η πλευρά που δεν εφαρμόζεται η τάση (κατακόρυφη πλευρά).

Κεφάλαιο 5

Παρουσίαση αποτελεσμάτων και στατιστική ανάλυση

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσομοίωσης που πραγματοποιήσαμε. Θα συγκρίνουμε τα διάφορα αποτελέσματα, θα προσπαθήσουμε να διαπιστώσουμε ποιές μεταβλητές επηρεάζουν σημαντικά τις τιμές των αντιστάσεων, ενώ ακόμα θα παραθέσουμε στατιστικά γραφήματα για την καλύτερη και πιο συστηματική μελέτη των αποτελεσμάτων.

Στα πλαίσια της ανάλυσης των πειραμάτων μας στη παρούσα διπλωματική εργασία θα εξάγουμε διάφορα probability plots προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα τα αποτελέσματα και να τα συγκρίνουμε μεταξύ τους. Η στατιστική ανάλυση αυτή θα γίνει με χρήση του στατιστικού λογισμικού Origin.

Τα γραφήματα γίνονται για τιμές αντιστάσεων των αγώγιμων μονοπατιών για διάφορες αλλαγές μεταβλητών, όπως οι διαστάσεις και οι λόγοι διαστάσεων του υποστρώματος, η τιμή της επικάλυψης, η τιμή του μεγέθους των νανοσωματιδίων, η εφαρμογή μηχανικής τάσης καθώς και διάφοροι συνδυασμοί των παραπάνω. Μετά την εξαγωγή των γραφημάτων θα μελετήσουμε τη μεταβολή του λόγου σ/μ (sigma/mu).

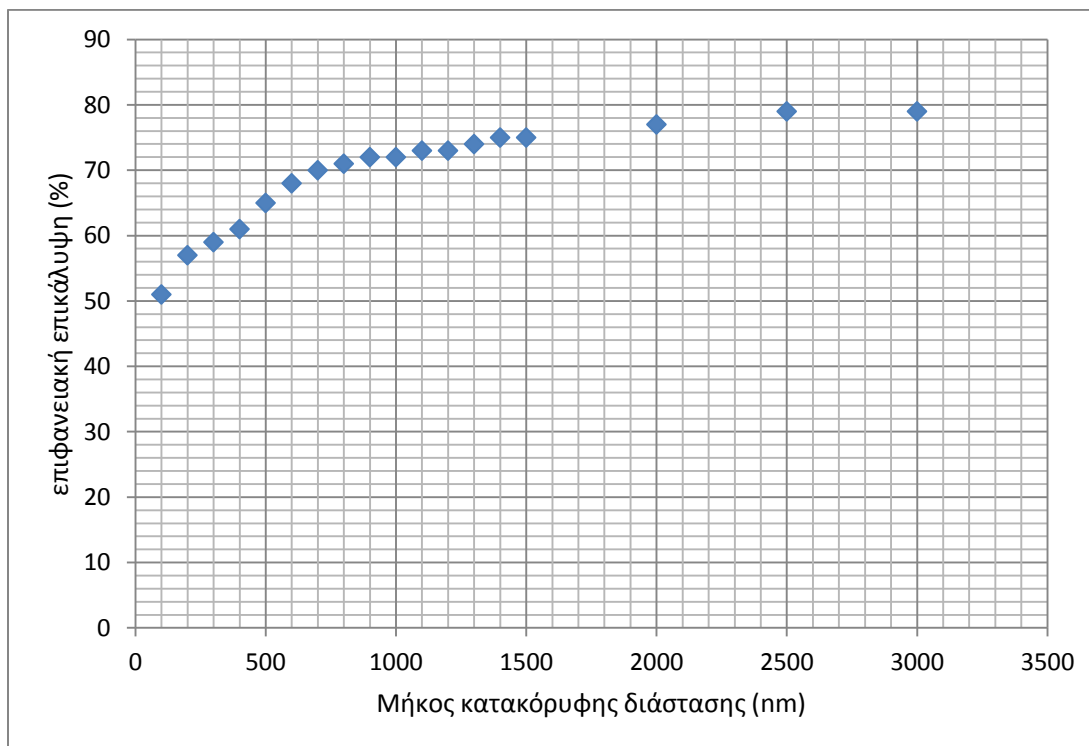
5.2 Μελέτη της σχέσης κρίσιμης τιμής διαφυγής P_c και επικάλυψης

Σε αυτό το πείραμα θα ψάξουμε να βρούμε την κρίσιμη τιμή της διαφυγής για διάφορα μεγέθη της διάταξης. Αρχικά, θα μεταβάλουμε μόνο την διάσταση που δεν εφαρμόζεται η τάση (δεξιά-αριστερά), κρατώντας σταθερή (100nm) τη διάσταση της πλευράς που εφαρμόζεται η τάση (πάνω-κάτω). Τα αποτελέσματα για τιμές από 100nm έως 2,5 μm φαίνονται στο πίνακα 3

Πίνακας τιμών διαφυγής για σταθερή τη διάσταση εφαρμογής της τάσης			
Μήκος διάστασης (nm)	Κρίσιμη τιμή Διαφυγή P_c (%)	Μήκος διάστασης (nm)	Κρίσιμη τιμή Διαφυγής P_c (%)
100	51	1000	72
200	57	1100	73
300	59	1200	73
400	61	1300	74
500	65	1400	75
600	68	1500	75
700	70	2000	77
800	71	2500	79
900	72	3000	79

Πίνακας 3

Όπως φαίνεται και από το γράφημα που ακολουθεί, η κρίσιμη τιμή της διαφυγής αυξάνεται με την αύξηση των διαστάσεων. Παρατηρούμε ότι η αύξηση μικραίνει μετά από επικάλυψη 70% και τείνει να σταθεροποιηθεί για μεγάλες τιμές επικάλυψης, Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι μετά από κάποιο μεγάλο ποσοστό επικάλυψης, επειδή η διαφυγή είναι σχετικά εύκολη, οι διαστάσεις δεν παίζουν τον πρωτεύοντα ρόλο που παίζουν για μικρές επικαλύψεις.



Γράφημα 4 Γραφική παράσταση του πίνακα 3

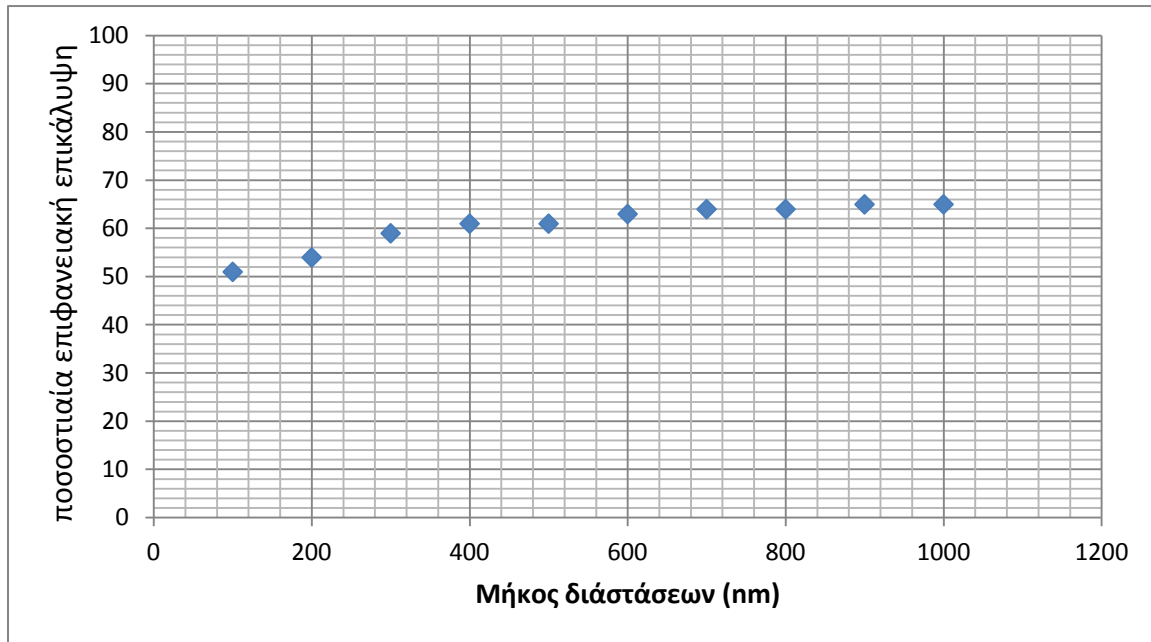
Στη συνέχεια, μεταβάλουμε με το ίδιο βήμα και τις δύο διαστάσεις, κρατώντας δηλαδή το λόγο των διαστάσεων σταθερό. Τα αποτελέσματα για τιμές από 100nm x 100nm έως 1μm x 1μm φαίνονται στο πίνακα 4.

Πίνακας τιμών διαφυγής για ταυτόχρονη μεταβολή και των δύο διαστάσεων	
Μήκος διάστασης (nm)	Κρίσιμη τιμή διαφυγής (ποσοστό %)
100x100	51
200x100	54
300x300	59
400x400	61
500x500	61
600x600	63
700x700	64
800x800	64
900x900	65
1000x1000	65

Πίνακας 4

Από τις τιμές του πίνακα 4 και από το αντίστοιχη γραφική παράσταση του που ακολουθεί, καθίσταται σαφές ότι αυξανόμενης και της δεύτερης διάστασης η κρίσιμη τιμή ναί μεν αυξάνει, αλλά με μικρότερο βήμα από τη προηγούμενη περίπτωση.

Το γεγονός αυτό είναι απολύτως αναμενόμενο καθότι, όπως και είναι διαισθητικά είναι αντιληπτό, τα μονοπάτια είναι πολύ λιγότερο περιορισμένα στη δεύτερη (οριζόντια) διάσταση. Σαν απολυτες τιμές επίσης, οι τιμές των κατωφλιών στη δεύτερη περίπτωση είναι σαφώς μειωμένες.



Γράφημα 5

5.3. Μελέτη σχέσης επικάλυψης και γεγονότων φαινομένου σήραγγας

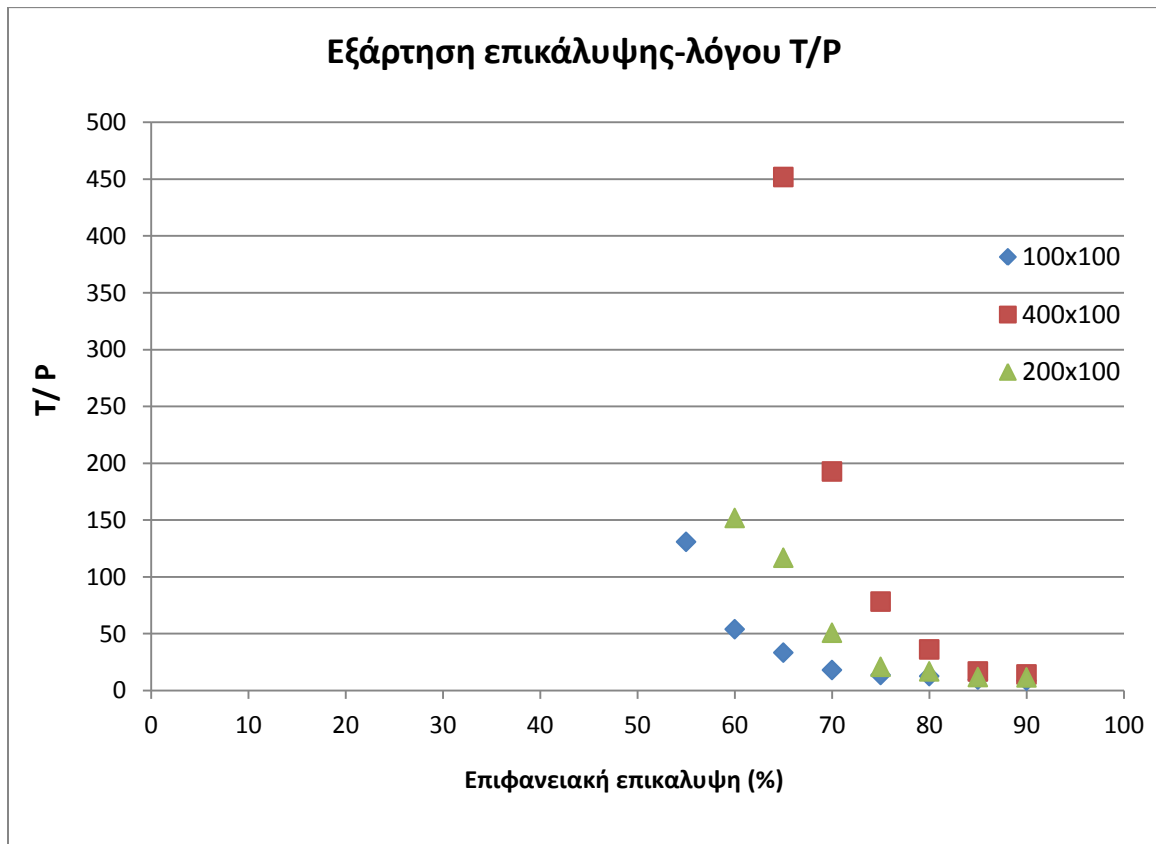
Σε αυτό το πείραμα θα εξετάσουμε τη σχέση που έχει η επικάλυψη με τα γεγονότα φαινομένου σήραγγας. Συγκεκριμένα, για διάφορες επικαλύψεις και διαστάσεις, θα υπολογίσουμε το λόγο γεγονότων φαινομένου σήραγγας προς το πλήθος των αγώγιμων μονοπατιών (tunneling/paths, T/P), δημιουργώντας έτσι ένα μέτρο σύγκρισης των δύο αυτών μεταβλητών.

$$T / P = \frac{\text{tunneling events}}{\text{number of paths}}$$

Πίνακας τιμών του λόγου T/P για διάφορες τιμές της επικάλυψης			
Επικάλυψη (%)	100x100	200x100	400x100
55	131	-	-
60	54,1	152,6	-
65	33,5	117,0	452,1
70	18,2	51,3	192,9
75	13,8	21,0	78,4
80	12,8	17,7	36,3
85	9,8	12,2	16,9
90	8,8	11,7	14,3

Πίνακας 5

Από το πίνακα 5 συμπεραίνουμε ότι τα γεγονότα φαινομένου συραγγας (συναρτήσει φυσικά του αριθμού των αγωγίμων μονοπατιών) μειώνονται εκθετικά με την αύξηση της επικάλυψης, κάτι που γίνεται περισσότερο φανερό και στο γράφημα 6 που ακολουθεί.



Γράφημα 6

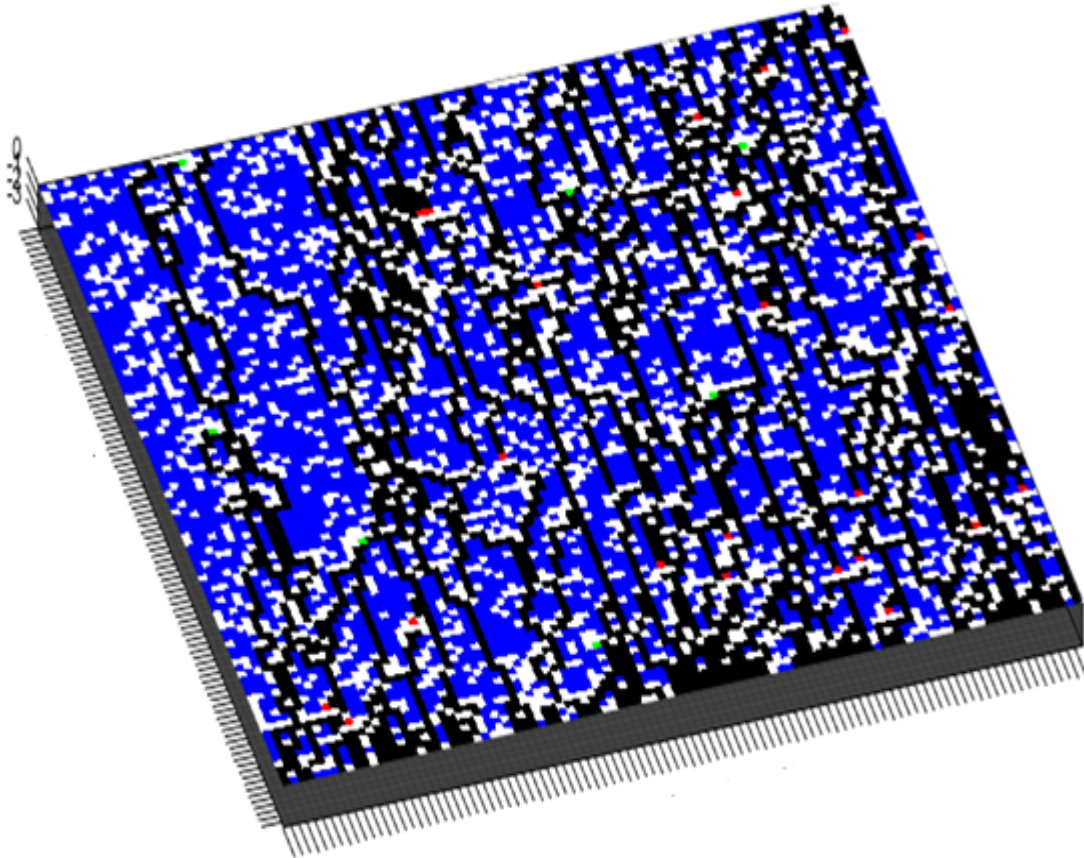
5.4 Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων με σταθερή διάμετρο

Προσομοίωση 1

Μελέτη διάταξης 100x100nm για διάφορες τιμές επικάλυψης

Σε αυτή τη πρώτη προσομοίωση θα αυξάνουμε βηματικά την επικάλυψη των νανοσωματιδίων, για διαστάσεις 100nm x 100nm. Συγκεκριμένα, θα θέσουμε την επικάλυψη ίση με 65,75,85 και 95 τοις εκατό. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων θα είναι σταθερό και ίσο με $d=1\text{nm}$, όπως και η θερμοκρασία, $T=300\text{K}$.

Στην εικόνα 27 βλέπουμε τη διάταξη για 75% επικάλυψη. Φαίνονται με μπλε τα νανοσωματίδια, με μαύρο τα αγώγιμα μονοπάτια και με λευκό το υπόστρωμα, όπου δεν έχει καλυφθεί με νανοσωματίδια. Με κόκκινο τέλος σημειώνονται τα γεγονότα φαινομένου σήραγγας και πράσινο το τέλος των μονοπατιών που τελικά δεν διηθήθηκαν. Στους πίνακες που ακολουθούν αμέσως μετά την εικόνα συνοψίζονται οι αντιστάσεις, οι αγωγιμότητες και το πλήθος των αγώγιμων μονοπατιών.



Εικόνα 27 Μοντελοποίηση της προσομοίωσης 1

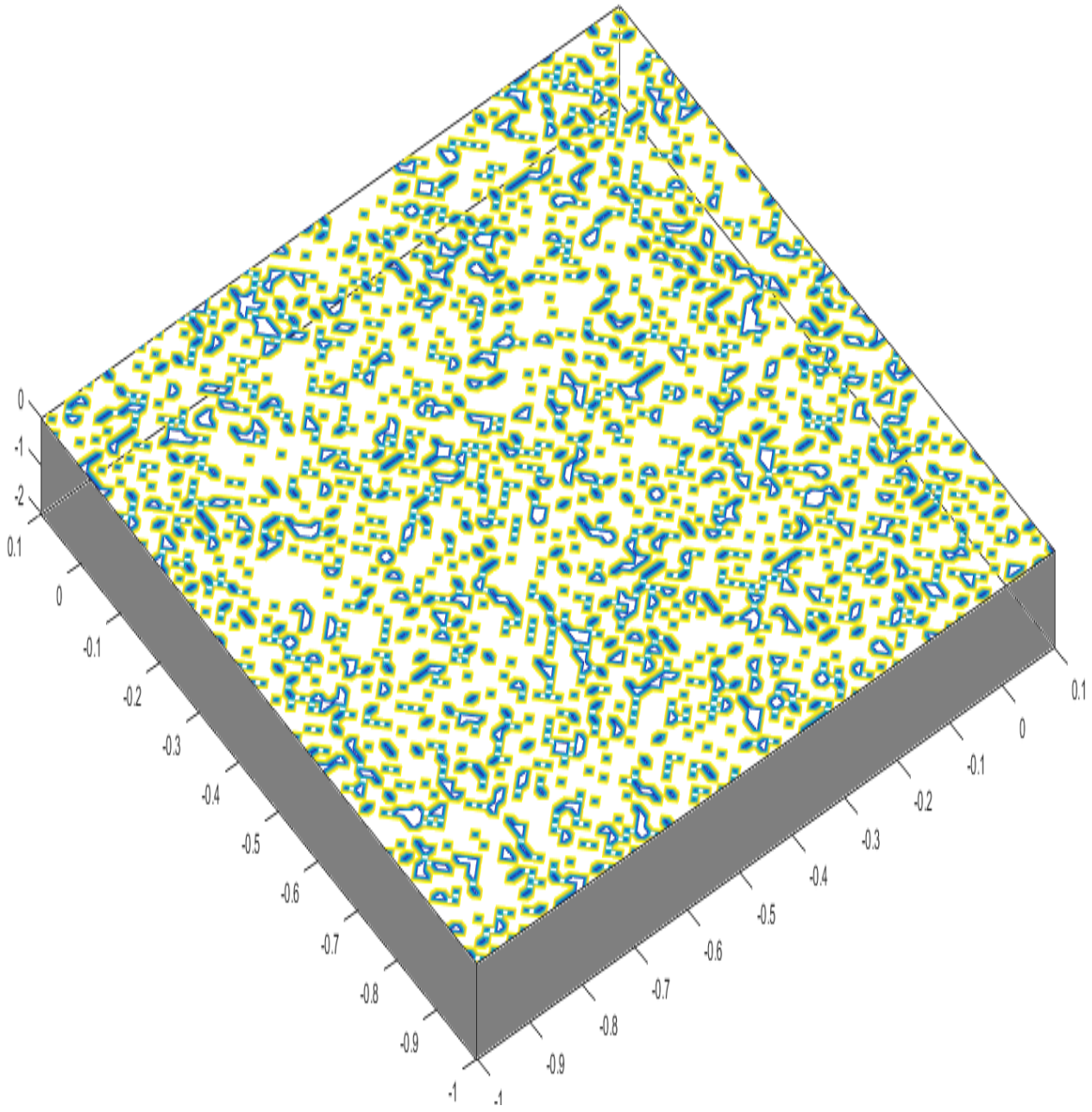
100nm x 100xnm	Τιμές αγωγιμότητας αγωγίμου μονοπατιού (S)			
επικάλυψη	55%	65%	75%	85%
	9,19E-11	4,59E-10	1,26E-04	4,59E-10
	3,06E-10	4,59E-10	9,45E-05	4,59E-10
		4,59E-10	1,03E-04	2,06E-04
		9,19E-10	1,33E-04	9,19E-10
		9,19E-10	9,19E-10	2,06E-04
		2,30E-10	9,19E-10	9,19E-10
		3,06E-10	3,24E-04	1,13E-03
		4,59E-10	1,62E-04	3,78E-04
		4,59E-10	1,89E-04	5,67E-04
		3,06E-10	9,19E-10	9,19E-10
		1,89E-04	1,33E-04	2,83E-04
			1,89E-04	7,56E-04
			1,74E-04	4,53E-04
			1,74E-04	5,67E-04
			2,52E-04	7,56E-04
			1,89E-04	1,13E-03
			9,19E-10	2,27E-03
			3,24E-04	4,53E-04
			1,89E-04	2,27E-03
			9,19E-10	5,67E-04
			9,19E-10	9,19E-10
			9,19E-10	9,19E-10
			2,83E-04	2,27E-03
			5,67E-04	8,40E+00
Πλήθος μονοπατιών	2	9	24	24

Πίνακας 6

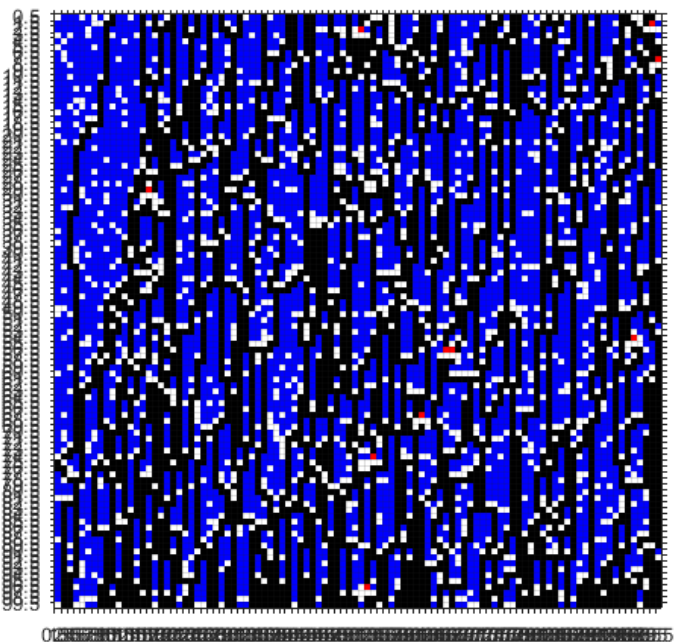
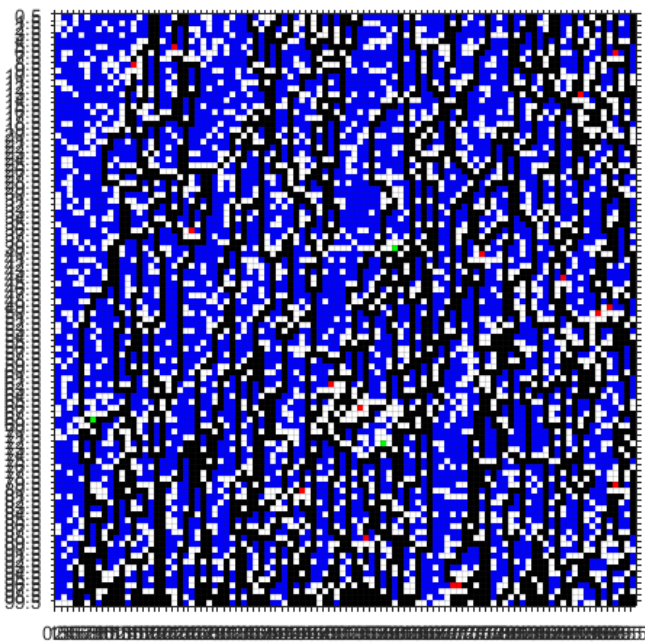
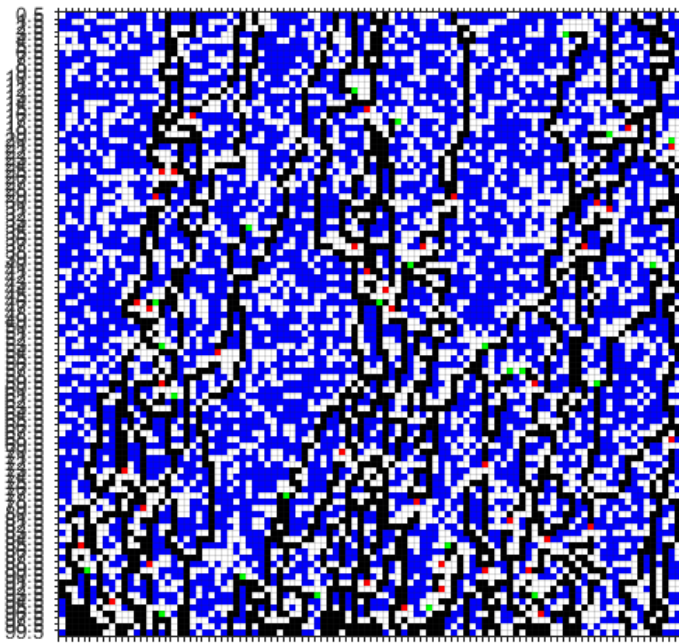
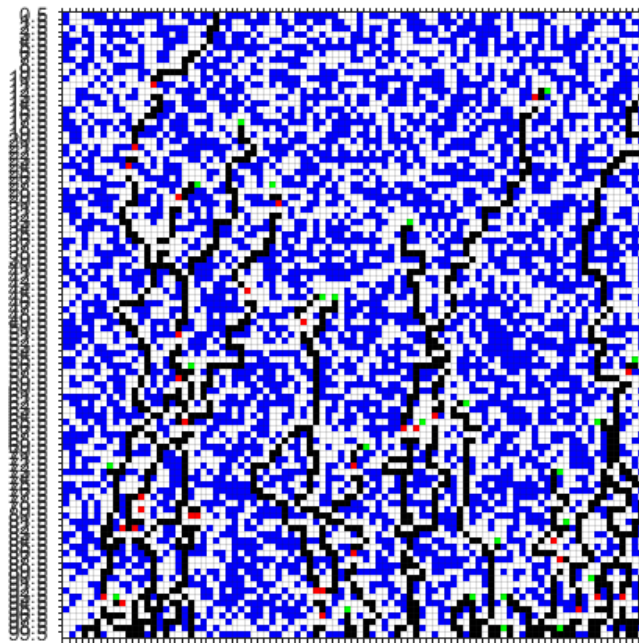
100nm x 100xnm	Τιμές αντίστασης αγώγιμου μονοπατιού (Ω)			
επικάλυψη	55%	65%	75%	85%
	1,20E+17	6,00E+16	2,09E+11	5,51E+16
	3,59E+17	6,09E+16	2,88E+11	5,57E+16
		6,20E+16	2,65E+11	1,24E+11
		3,26E+16	2,03E+11	2,87E+16
		3,28E+16	2,94E+16	1,27E+11
		1,35E+17	2,98E+16	2,91E+16
		1,02E+17	8,25E+10	2,27E+10
		6,78E+16	1,71E+11	6,98E+10
		6,94E+16	1,47E+11	4,66E+10
		1,08E+17	3,05E+16	3,00E+16
		1,71E+11	2,16E+11	9,64E+10
			1,51E+11	3,58E+10
			1,67E+11	6,07E+10
			1,68E+11	4,88E+10
			1,16E+11	3,68E+10
			1,59E+11	2,47E+10
			3,24E+16	1,24E+10
			9,33E+10	6,35E+10
			1,64E+11	1,26E+10
			3,37E+16	5,15E+10
			3,38E+16	3,19E+16
			3,46E+16	3,27E+16
			1,12E+11	1,31E+10
			5,63E+10	3,54E+06
Πλήθος μονοπατιών	2	9	24	24

Πίνακας 7

Όπως είναι αναμενόμενο, το πλήθος των μονοπατιών αυξάνει με την αύξηση της επικάλυσης. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν περισσότερες διέξοδοι για τον σχηματισμό μονοπατιών-φυσικό ανάλογο: το ρεύμα βρίσκει περισσότερες διεξόδους να κινηθεί ανάμεσα στα νανοσωματίδια και να φτάσει στην απέναντι πλευρά της διάταξης. Ακόμα, όσον αφορά την αντίσταση, βλέπουμε την τάση της να μειώνεται με την αύξηση της επικάλυσης. Συγκεκριμένα για 55% επικάλυση είναι της τάξης 17 (100 PΩ) και πέφτει ως και μερικά MΩ(10⁶) για 85% επικάλυση. Συνεπώς γίνεται σαφές πόσο μεγάλο ρόλο παίζει η επικάλυση για την τιμή της αντίστασης. Τέλος, οι πολύ μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται για ίδια επικάλυση, στη τιμή της αντίστασης, οφείλονται σε φαινόμενα σήραγγας στο αγώγιμο μονοπάτι. Όταν αυτά συμβούν, επέρχονται πολύ μεγάλες τιμές αντίστασης.



Εικόνα 28 Γράφημα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου



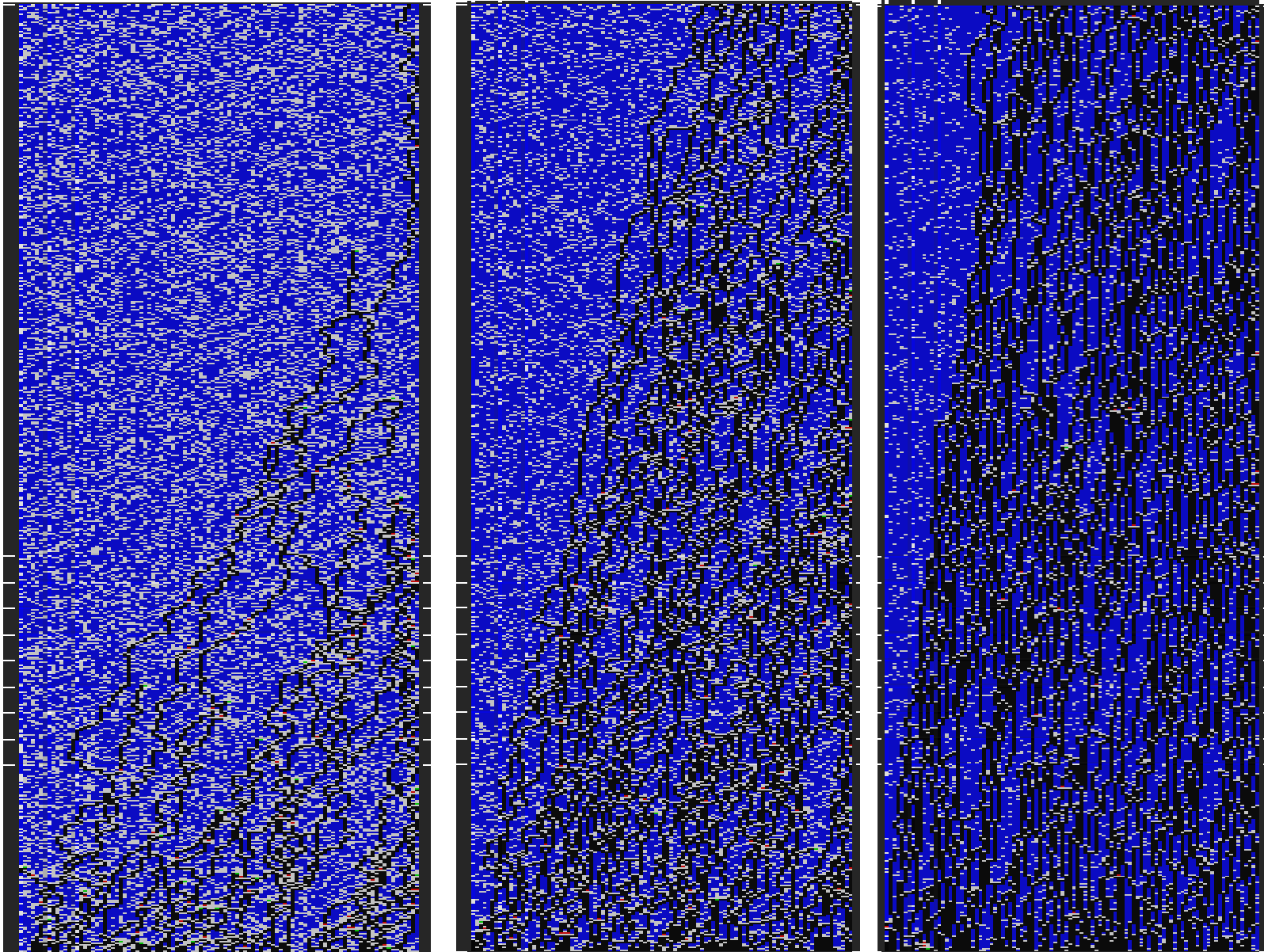
Εικόνα 29 Η προσομοίωση από την οποία προέκυψε ο πίνακας 7. Από πάνω αριστερά προς κάτω δεξιά , επικαλύψεις 55%,65%,75% και 85 % αντίστοιχα

Προσομοίωση 2

Μελέτη διάταξης διάστασης 600x100 για διάφορες επικαλύψεις

Σε αυτή τη προσομοίωση θα αυξάνουμε πάλι βηματικά την επικάλυψη των νανοσωματιδίων, για διαστάσεις 600nm (κατακόρυφη διάσταση) x 100nm(οριζόντια διάσταση εφαρμογής της τάσης). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων και η θερμοκρασία, όπως και πριν, θα είναι σταθερά ($d=1\text{nm}$, $T=300\text{K}$).

Στην εικόνα 30 βλέπουμε τη διάταξη για 75%,80% και 90% επικάλυψη.



Εικόνα 30 Αγωγή μονοπάτια για 75%, 80% και 90% επιφανειακή επικάλυψη

100nm x 600nm	Τιμές αντίστασης αγώγιμου μονοπατιού (Ω)			
Επικάλυψη	70%	80%	90%	
	2,02E+18	7,19E+17	3,39E+17	2,00E+12
		7,44E+17	3,42E+17	1,50E+12
		1,89E+17	3,42E+17	1,64E+12
		5,74E+17	3,41E+17	1,78E+17
		3,81E+17	5,12E+17	1,77E+17
		1,92E+12	3,03E+12	1,15E+12
		1,93E+17	3,05E+12	1,37E+12
		7,81E+17	5,18E+17	1,79E+17
		2,85E+12	2,49E+12	5,03E+11
		1,98E+17	3,46E+17	3,57E+17
		1,99E+17	3,07E+12	1,79E+17
		9,69E+11	2,43E+12	6,53E+11
		1,21E+18	2,51E+12	1,45E+11
			3,49E+17	7,34E+11
			3,17E+12	7,33E+10
			2,52E+12	5,89E+11
			2,53E+12	1,82E+17
			2,03E+12	1,47E+11
			3,50E+17	1,12E+08
			1,90E+12	1,77E+12
			2,63E+12	1,75E+17
			2,13E+12	
Πλήθος μονοπατιών	1	13	43	

Πίνακας 8

Στο παραπάνω πίνακα παρατίθενται οι τιμές της αντίστασης ας των μονοπατιών . Με κίτρινο σημειώνεται η τιμή της μικρότερη αντίστασης. Παρατηρούμε ότι οι τιμές μειώνονται κατά μερικές τάξεις μεγέθους για αύξηση της επικάλυψης. Συγκεκριμένα για 70% επικάλυψη το μοναδικό μονοπάτι αγωγιμότητα που σχηματίζεται έχει αντίσταση της τάξης 18 Ω, για να φτάσουμε σε επικάλυψη 90% όπου εντοπίζεται μονοπάτι της τάξης 8 (100MΩ), δηλαδή 10 τάξεις μεγέθους λιγότερο. Η ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτής είναι η μείωση των γεγονότων φαινομένου σήραγγας λόγω των πολλών διαθέσιμων νανοσωματιδίων, αλλά και του μήκους του μονοπατιού για τον ίδιο λόγο .

Προσομοίωση 3 Μελέτη διάταξης για σταθερή επικάλυψη για διάφορες διαστάσεις

Σε αυτή τη προσομοίωση θα αυξάνουμε βηματικά τη διάσταση που δεν εφαρμόζεται η τάση, κρατώντας σταθερή την επικάλυψη και την άλλη διάσταση . Στη πρώτη περίπτωση θα ορίσουμε επικάλυψη 75% και στη δεύτερη 80%. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων θα είναι σταθερό και ίσο με $d=1\text{nm}$, όπως και η θερμοκρασία , $T=300\text{K}$.

Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζονται οι αντιστάσεις ,το πλήθος και οι συνολικές αντιστάσεις των αγώγιμων μονοπατιών

75% επικάλυψη	Τιμές αντίστασης αγωγίμου μονοπατιού (Ω)					
Διαστάσεις	100x100	200x100	300x100	400x100	500x100	600x100
	2,87E+16	6,07E+16	1,87E+17	6,51E+17	6,47E+17	3,02E+17
	2,22E+11	4,27E+17	2,87E+17	5,16E+17	1,01E+18	
	2,75E+11	7,79E+11	4,75E+17	3,96E+17	1,71E+17	
	2,95E+16	6,14E+16	4,87E+17	6,66E+17		
	2,67E+11	8,47E+11	2,94E+17	5,30E+17		
	2,97E+16	8,27E+11	4,95E+17	5,48E+17		
	9,19E+16	1,29E+17	6,02E+17	2,75E+17		
	2,21E+11	1,27E+17	2,99E+17	4,17E+17		
	3,02E+16	1,31E+17	3,02E+17	1,36E+17		
	3,19E+16	1,33E+17	1,06E+12	7,04E+17		
	3,17E+16	5,95E+11	1,03E+17	1,40E+17		
	3,18E+16	1,31E+17	4,90E+11	4,26E+17		
	3,18E+16	4,04E+11	1,03E+17			
	3,21E+16	6,69E+16	3,12E+17			
	3,30E+16	2,04E+17	2,11E+17			
	6,78E+16	1,37E+17	2,14E+17			
	1,49E+11	2,77E+17	7,02E+11			
	1,50E+11	2,50E+11	1,87E+17			
	2,53E+11	6,94E+16				
	3,42E+16	7,12E+16				
	5,50E+10	7,20E+16				
	6,92E+16					
	1,06E+17					
	4,21E+10					
	1,16E+11					
	3,58E+16					
	7,45E+10					
Συνολική αντίσταση	7,34E+09	8,45E+10	2,27E+11	2,82E+16	1,19E+17	3,02E+17
Πλήθος μονοπατιών	26	19	32	11	3	1

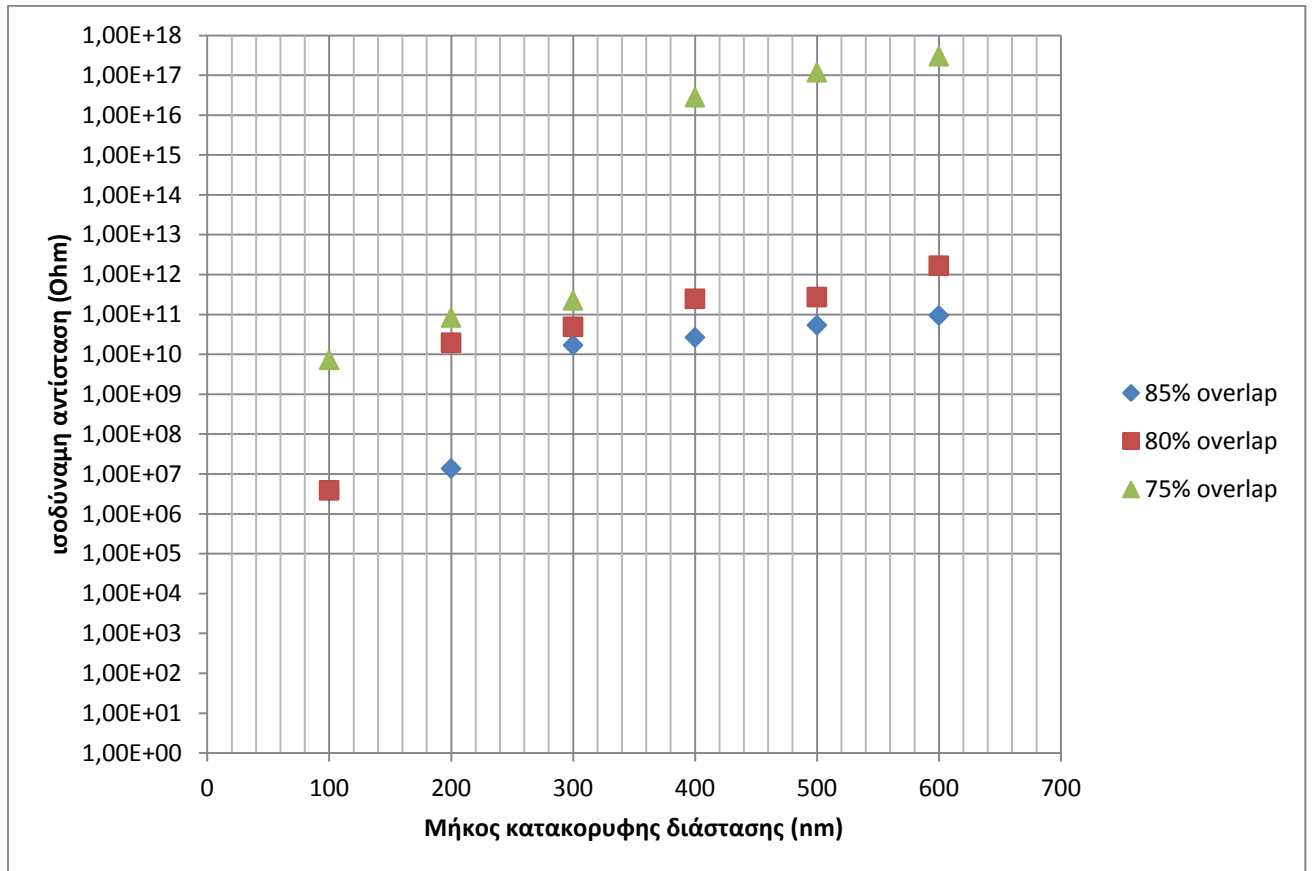
Πίνακας 9

80% επικάλυψη	Τιμές αντίστασης αγώγιμου μονοπατιού (Ω)					
διαστάσεις	100x100	200x100	300x100	400x100	500x100	600x100
	1,6E+11	4,59E+11	8,86E+16	2,42E+17	4,62E+17	1,23E+18
	2,24E+11	5,78E+16	1,83E+17	1,21E+17	7,74E+17	1,97E+18
	1,76E+11	5,99E+16	9,30E+16	5,01E+17	1,23E+18	1,11E+18
	1,65E+11	6,06E+16	7,91E+11	3,69E+17	3,07E+17	9,33E+17
	1,92E+11	5,99E+16	6,78E+11	2,36E+12	6,21E+17	3,75E+17
	2,96E+16	6,59E+11	6,41E+11	2,69E+12	9,40E+17	3,73E+17
	2,08E+11	5,98E+16	1,89E+17	1,25E+17	6,23E+17	5,68E+17
	1,08E+11	4,44E+11	9,39E+16	2,53E+17	2,43E+12	1,92E+17
	1,09E+11	3,96E+11	1,05E+12	1,90E+12	6,39E+17	5,73E+17
	1,87E+11	6,15E+16	9,46E+16	5,19E+17	4,83E+17	1,94E+17
	1,50E+11	3,74E+11	1,19E+12	2,54E+17	1,59E+17	7,79E+17
	3,07E+16	6,28E+16	9,71E+16	2,55E+17	3,21E+17	1,18E+18
	1,00E+11	1,92E+17	9,68E+16	5,13E+17	1,67E+12	3,90E+17
	3,09E+16	2,56E+11	9,76E+16	5,11E+17	3,21E+17	5,90E+17
	1,55E+11	6,40E+16	3,17E+11	1,04E+12	1,60E+17	7,78E+17
	5,06E+10	1,02E+11	9,81E+16	1,81E+12	1,57E+12	3,92E+17
	2,53E+10	6,48E+16	1,00E+17	8,46E+11	2,11E+12	5,95E+17
	1,27E+10	3,40E+11	2,02E+11	1,32E+17	1,62E+17	1,68E+12
	1,28E+10	1,31E+17	1,64E+11	2,65E+17	3,26E+17	2,05E+17
	3,91E+10	6,66E+16	1,95E+17	2,67E+17	6,59E+11	
	6,62E+10	6,51E+16	9,86E+16	1,34E+17	1,64E+17	
	5,32E+10	2,13E+11	1,07E+12	2,70E+17		
	6,73E+10	6,58E+16	4,08E+11			
	3,36E+16	5,42E+10				
	3,91E+06	6,85E+16				
	2,13E+11					
Συνολική αντίσταση	7,34E+09	8,45E+10	2,27E+11	2,82E+16	1,19E+17	3,02E+17
Πλήθος μονοπατιών	26	25	23	22	21	19

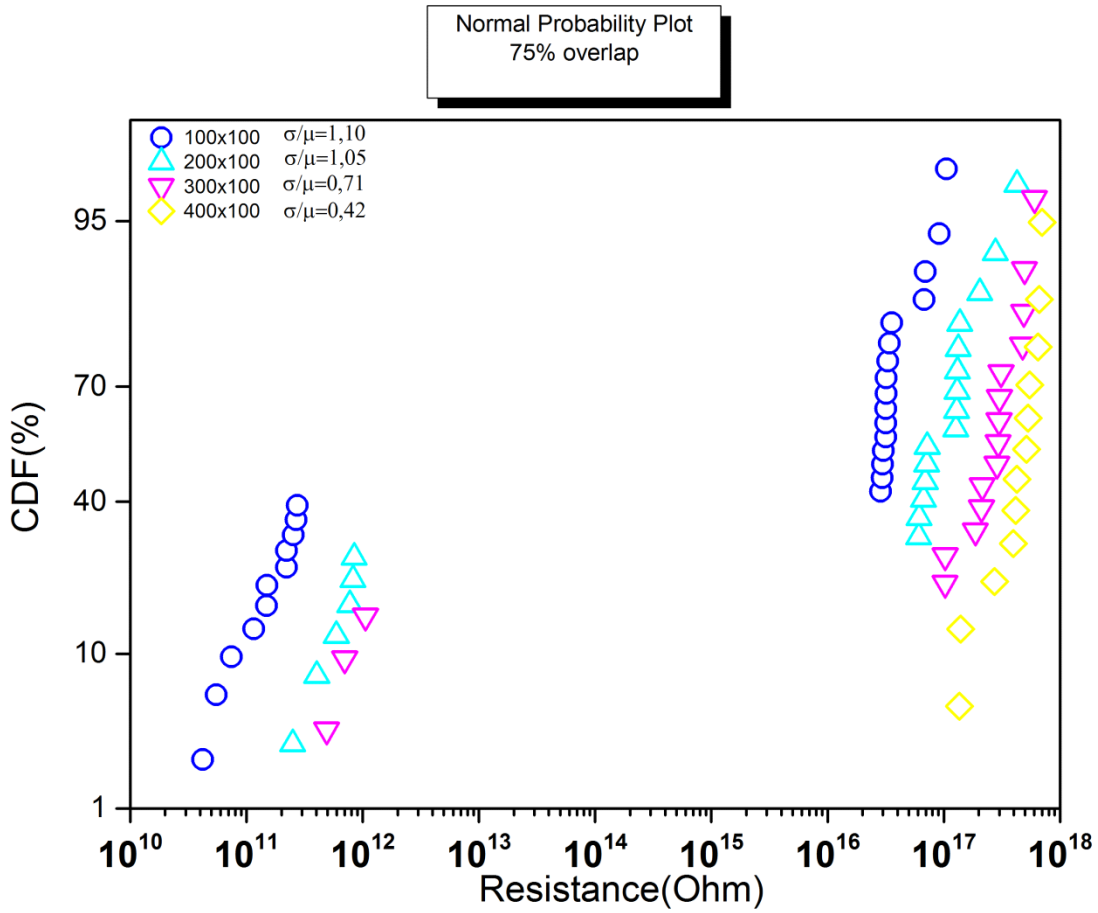
Πίνακας 10

Αρχικά, βλέπουμε μια συνεχή τάση η αντίσταση να αυξάνεται με την αύξηση της διάστασης που δεν εφαρμόζεται η τάση, γεγονός αναμενόμενο λόγω της αύξησης και του μήκους του αντίστοιχου αγώγιμου μονοπατιού. Η αντίσταση ,για επικάλυψη 75% (πίνακας 10) κυμαίνεται από τάξη μεγέθους 10 έως 18 (10 G Ω ως E Ω) ενώ για επικάλυψη 80% από τάξη μεγέθους 6 έως επίσης 18 (M Ω ως E Ω). Η τεράστια αυτή διαφορά μεταξύ των αντιστάσεων οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγας, όπου όπου συμβαίνει αυξάνει εκθετικά την αντίσταση του μονοπατιού. Μονοπάτια που δεν έχουν φαινόμενα σήραγγας έχουν τις μικρότερες αντιστάσεις, ενώ φυσικά, αλλά δευτερευόντως, καταλυτικό ρόλο παίζει και το μήκος. Παρατηρούμε επίσης μείωση του πλήθους των αγώγιμων μονοπατιών με την αύξηση της διάστασης που δεν εφαρμόζεται η τάση, γεγονός αναμενόμενο και διαισθητικά. Παρακάτω θα παραθέσουμε ένα γράφημα της

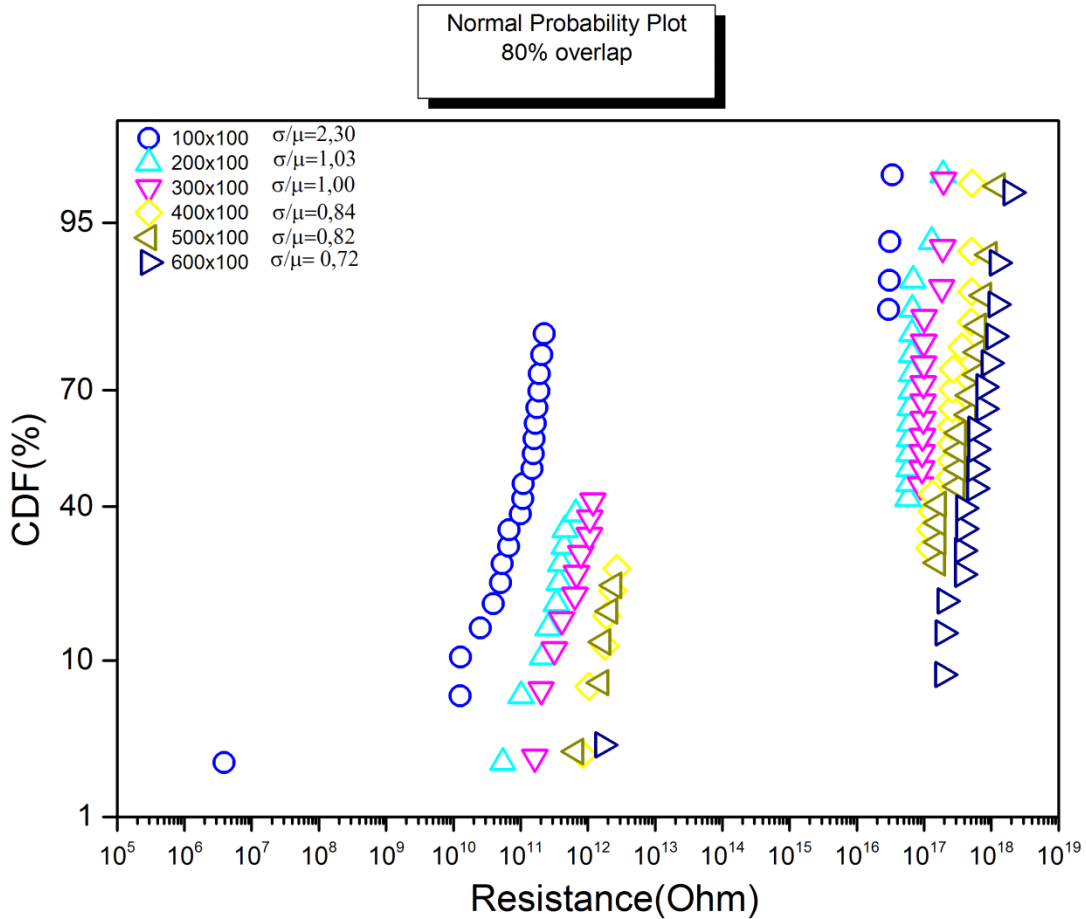
συνολικής αντίστασης για 75,80 και 85 τοις εκατό επικάλυψη συναρτήσει της διάστασης και τα probability plot των πινάκων 9 και 10 , όπου θα μελετήσουμε το λόγο σ/μ .



Γράφημα 7 Γραφική παράσταση της συνολικής αντίστασης με το μήκος της κατακόρυφης διάστασης (αυτής που δεν εφαρμόζεται η τάση. Η άλλη διάσταση παραμένει σταθερή στα 100nm

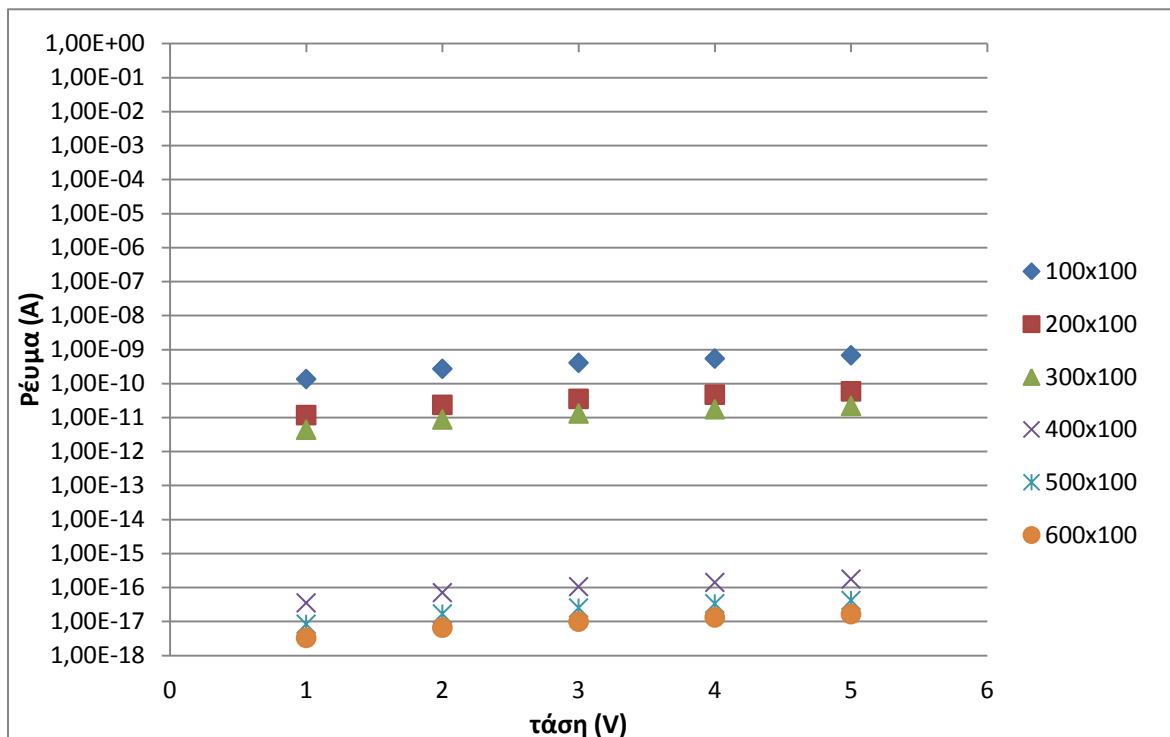


Γράφημα 8 Probability plot για 75% επικάλυψη και διάφορους λόγους διαστάσεων (επάνω) και 80% (κάτω)



Παρατηρούμε ότι ο λόγος σ/μ μειώνεται με την αύξηση της κατακόρυφης διάστασης της διάταξης, κάτι που σημαίνει ότι όσο αυξάνεται η κατακόρυφη διάσταση, τόσο οι τιμές της αντίστασης έχουν μικρότερη διασπορά

Ακολουθεί η γραφική παράσταση τιμών της τάσης με το λογαριθμικό άξονα του ρεύματος για 75 % επικάλυψη, δηλαδή για τις τιμές των ισοδυναμων αντιστάσεων του πίνακα 9.



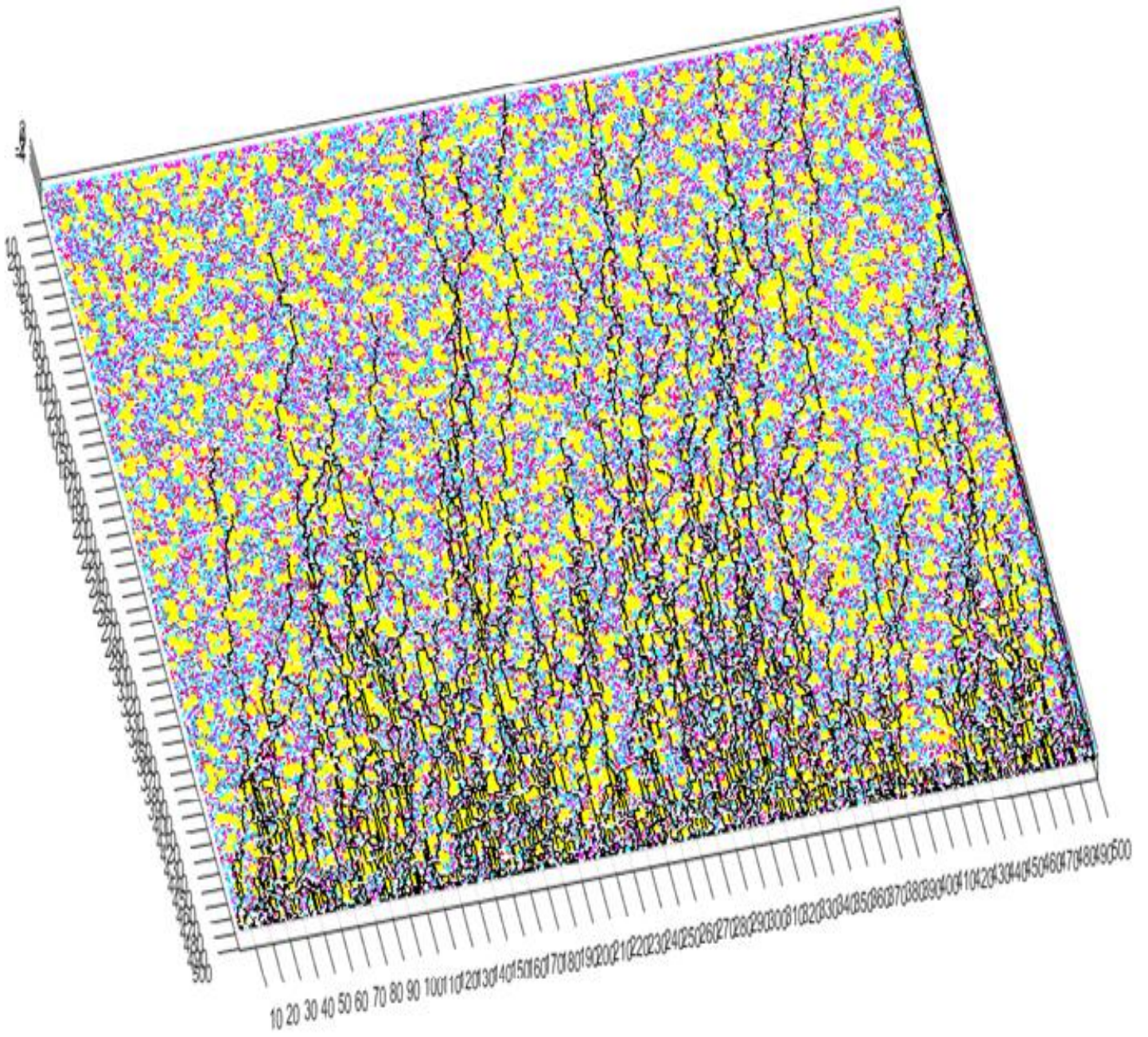
Γράφημα 9 Γραφική παράσταση της τάσης με το ρεύμα

5.5 Προσομοίωση αισθητήρα νανοσωματιδίων (κανονική κατανομή)

Προσομοίωση 1

Μελέτη διάταξης με διάσταση 600x600 και διάφορες τιμές επικάλυψης

Πλέον περνάμε στη δεύτερη φάση των προσομοιώσεων. Η ουσιαστική διαφορά με τη προηγούμενη, όπως αναλυτικά περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 5, τα νανοσωματίδια ακολουθούν κανονική κατανομή ως προς τη διάμετρό τους, από 1 έως 5nm. Θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που ακολουθούν και, όπως και προηγουμένως θα εξάγουμε διάφορα γραφήματα που θα συμβάλλουν στην στατιστική ανάλυση του πειράματος.



Εικόνα 31 500x500nm, 70% επικάλυψη, 13 αγώγιμα μονοπάτια

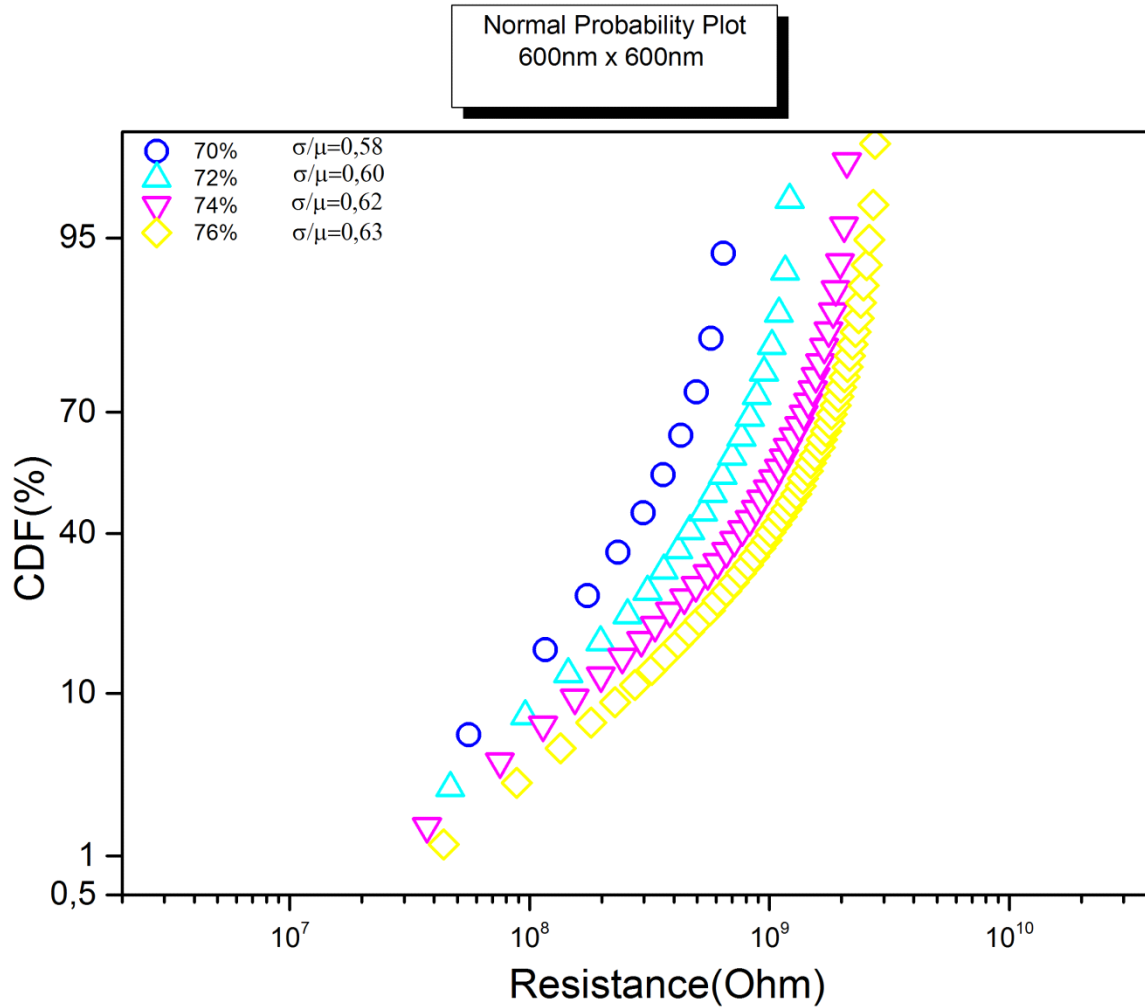
600nm x 600xnm	Τιμές αντίστασης αγώγιμου μονοπατιού (Ω)						
επικάλυψη	67%	70%	72%	74%		76%	
	6,04E+07	5,58E+07	4,67E+07	3,07E+07	1,1E+09	3,00E+07	1,38E+09
	1,22E+08	1,16E+08	9,58E+07	4,55E+07	1,15E+09	4,00E+07	1,44E+09
	1,85E+08	1,75E+08	1,45E+08	1,14E+08	1,2E+09	1,35E+08	1,49E+09
	2,53E+08	2,34E+08	1,98E+08	1,54E+08	1,26E+09	1,81E+08	1,55E+09
		2,98E+08	2,56E+08	1,98E+08	1,34E+09	2,27E+08	1,62E+09
		3,6E+08	3,11E+08	2,44E+08	1,39E+09	2,75E+08	1,66E+09
		4,27E+08	3,63E+08	2,92E+08	1,45E+09	3,23E+08	1,72E+09
		4,96E+08	4,18E+08	3,33E+08	1,52E+09	3,68E+08	1,78E+09
		5,72E+08	4,68E+08	3,86E+08	1,56E+09	4,16E+08	1,82E+09
		6,43E+08	5,29E+08	4,41E+08	1,63E+09	4,63E+08	1,89E+09
			5,81E+08	4,94E+08	1,69E+09	5,1E+08	1,94E+09
			6,38E+08	5,53E+08		5,66E+08	1,99E+09
			7E+08	6,09E+08		6,08E+08	2,06E+09
			7,65E+08	6,61E+08		6,62E+08	2,12E+09
			8,29E+08	7,14E+08		7,1E+08	2,17E+09
			8,85E+08	7,71E+08		7,63E+08	2,22E+09
			9,51E+08	8,29E+08		8,16E+08	2,28E+09
			1,02E+09	8,79E+08		8,66E+08	2,36E+09
			1,1E+09	9,26E+08		9,16E+08	2,41E+09
			1,16E+09	1,84E+09		9,74E+08	2,47E+09
			1,22E+09	1,89E+09		1,01E+09	2,55E+09
				1,97E+09		1,07E+09	2,61E+09
				2,05E+09		1,12E+09	2,72E+09
				2,1E+09		1,18E+09	2,76E+09
				9,86E+08		1,23E+09	1,35E+09
				1,76E+09		1,29E+09	
Συνολική αντίσταση	2,12E+07	7,42E+06	2,62E+06	1,33E+06		9,99E+05	
Πλήθος μονοπατιών	4	10	21	38		51	

Πίνακας 11

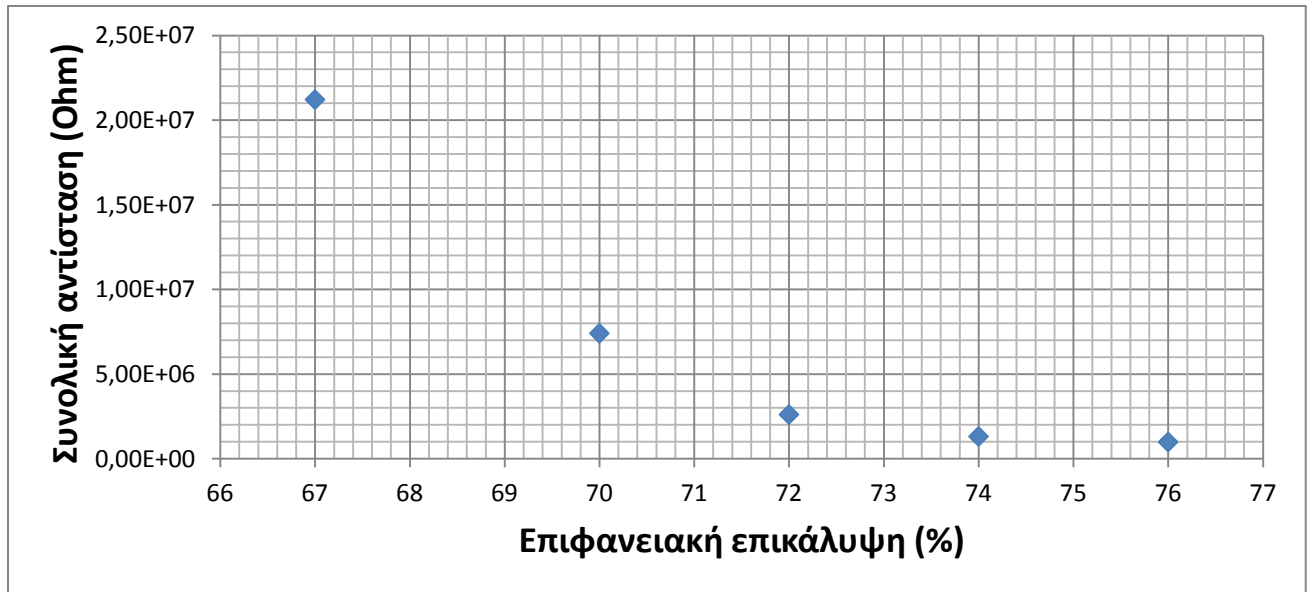
Αρχικά παρατηρούμε μεγάλη αύξηση των αγώγιμων μονοπατιών για ακόμα και μικρή αύξηση της επικάλυψης, ενώ ακόμα οι τιμές των αντιστάσεων παίρνουν τιμές από τάξη 10MΩ ως 1GΩ. Πιο αναλυτικά, βλέπουμε ότι σε όλες τις επικαλύψεις υπάρχουν αντιστάσεις της τάξης 10^7 και 10^8 για 72 ως 76 τοις εκατό, εμφανίζονται και τιμές της τάξης 9, όπου κυριαρχούν για 76%

επικάλυψη. Για τάξη μεγέθους 7, που είναι και η μικρότερη αντίσταση που εμφανίζεται, βλέπουμε συνεχή μείωση της αντίστασης με την αύξηση της επικάλυψης με ελάχιστη τιμή τα 30 MΩ για 76% επικάλυψη, γεγονός αναμενόμενο. Παρακάτω θα παραθέσουμε ένα γράφημα της συνολικής αντίστασης για τις διάφορες επικαλύψεις και τα probability plot του πίνακα 11, όπου θα μελετήσουμε πάλι τον λόγο σ/μ.

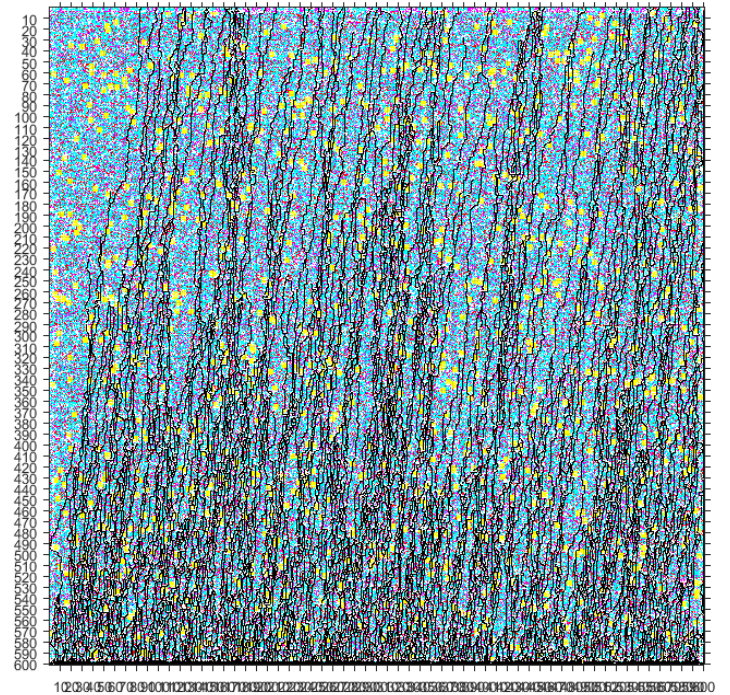
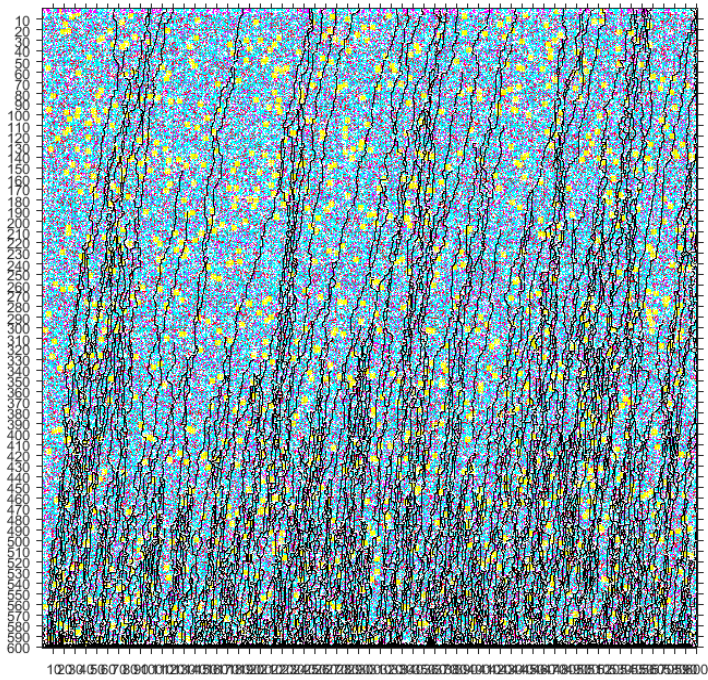
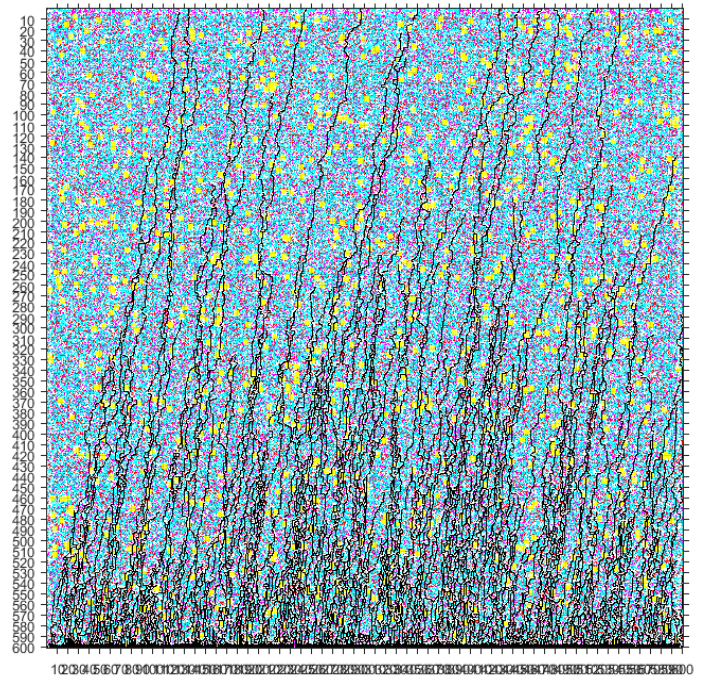
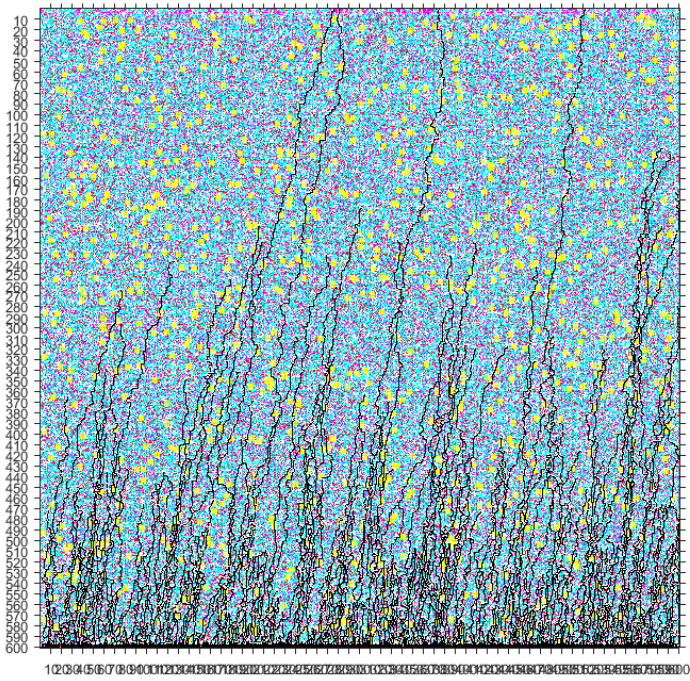
Από το probability plot παραπάνω εξάγουμε τους λόγους σ/μ , που φαίνονται δίπλα στα ποσοστά επικάλυψης. Βλέπουμε ότι ο λόγος αυξάνεται με την αύξηση της επικάλυψης.



Γράφημα 10 Probability plot για διάφορες επιφανειακές επικαλύψεις (600x600nm)



Γράφημα 11 Γραφική παράσταση της επικάλυψης με την συνολική αντίσταση



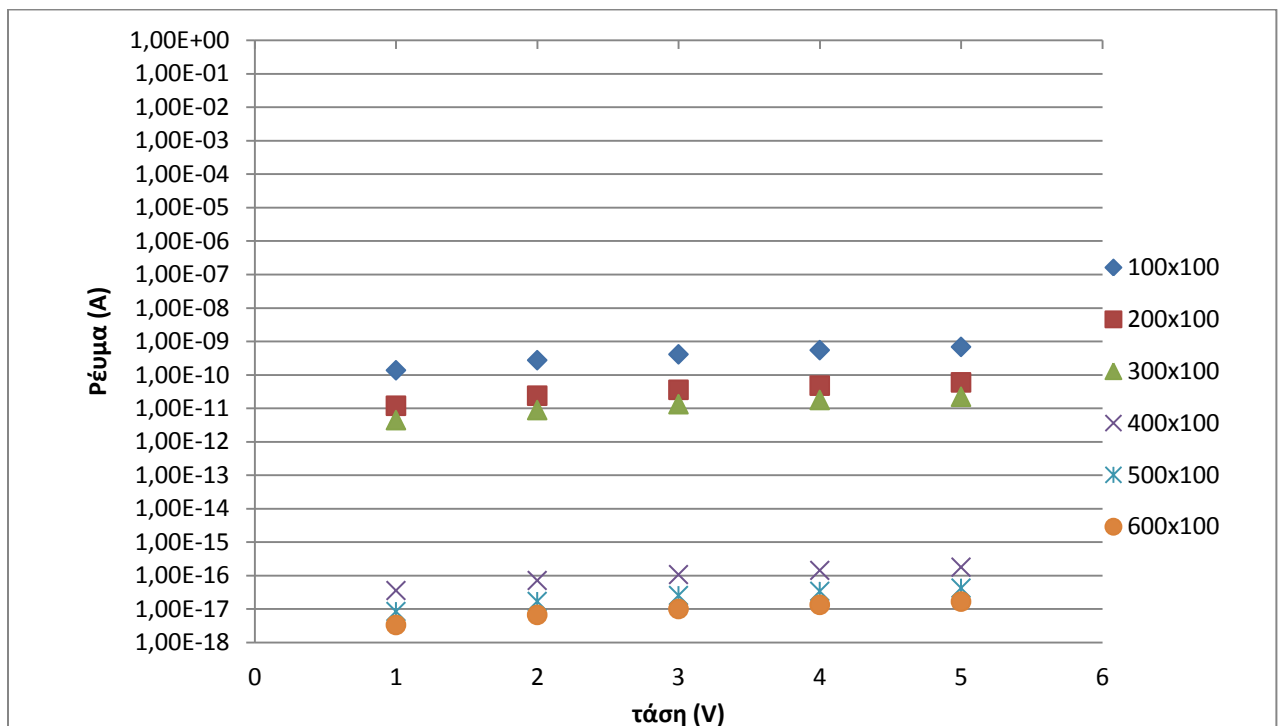
Εικόνα 32 Διάταξη 600x600ηγια 67%(πάνω αριστερά) ,70% (πάνω δεξιά), 73% (κάτω αριστερά) και 76% επικάλυψη (κάτω δεξιά)

Στο πίνακα που ακολουθεί θα παραθέσουμε τα προκύπτοντα ρεύματα για διάφορες τιμές της τάσης

600nm x 600xnm	Τιμές συνολικού ρεύματος (A)				
Επικάλυψη					
Τάση(V)	67%	70%	72%	74%	76%
1V	4,72E-08	1,35E-07	3,82E-07	7,52E-07	1,00E-06
2V	9,43E-08	2,70E-07	7,63E-07	1,50E-05	2,00E-06
3V	1,42E-07	4,04E-07	1,15E-06	2,26E-05	3,00E-06
4V	1,89E-07	5,39E-07	1,53E-06	3,01E-05	4,00E-06

Πίνακας 12

Ακολουθεί το διάγραμμα τάσης-ρεύματος

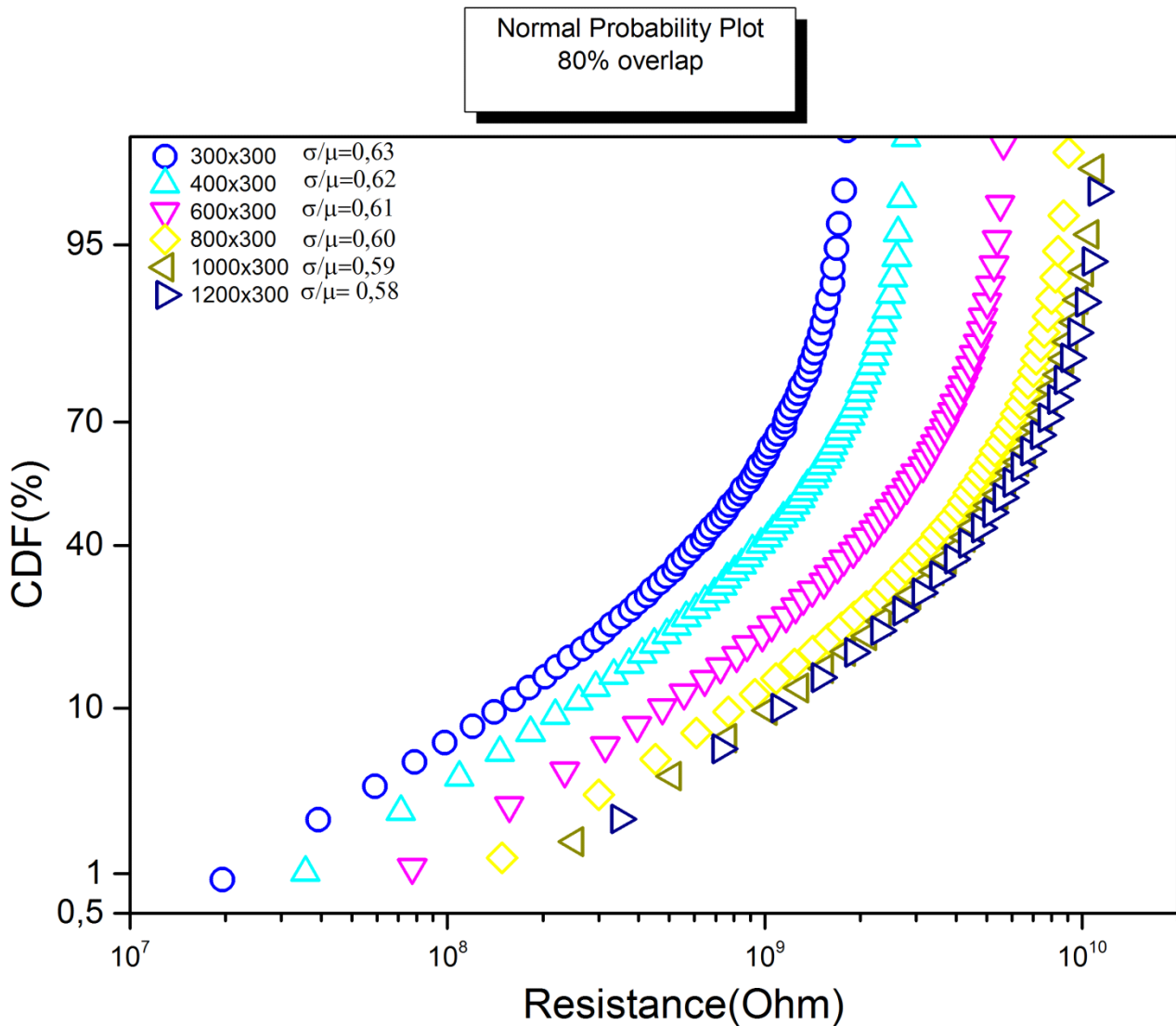


Γράφημα 12 Γράφημα της τάσης συναρτήσει του ρεύματος, για διάφορους λόγους διαστάσεων της διάταξης

Προσομοίωση 2

Μελέτη λόγων διάστασεων για σταθερή επικάλυψη

Σε αυτή τη προσομοίωση θα τρέξουμε το πρόγραμμα πρώτα για διάφορες τιμές της κατακόρυφης διάστασης, κρατώντας σταθερή την οριζόντια διάσταση και επικάλυψη των νανοσωματιδίων στο 80% και έπειτα για σταθερή τη κατακόρυφη διάσταση και διάφορες διαστάσεις της οριζόντιας, για σταθερή επικάλυψη 70%. Συγκεκριμένα, για τη πρώτη προσομοίωση, για 300nm οριζόντια διάσταση θα δοκιμάσουμε τιμές της κατακόρυφης για 300,400,600,800,1000,1200nm. Ακολουθεί το probability plot με τους λόγους σ/μ πάνω αριστερά.

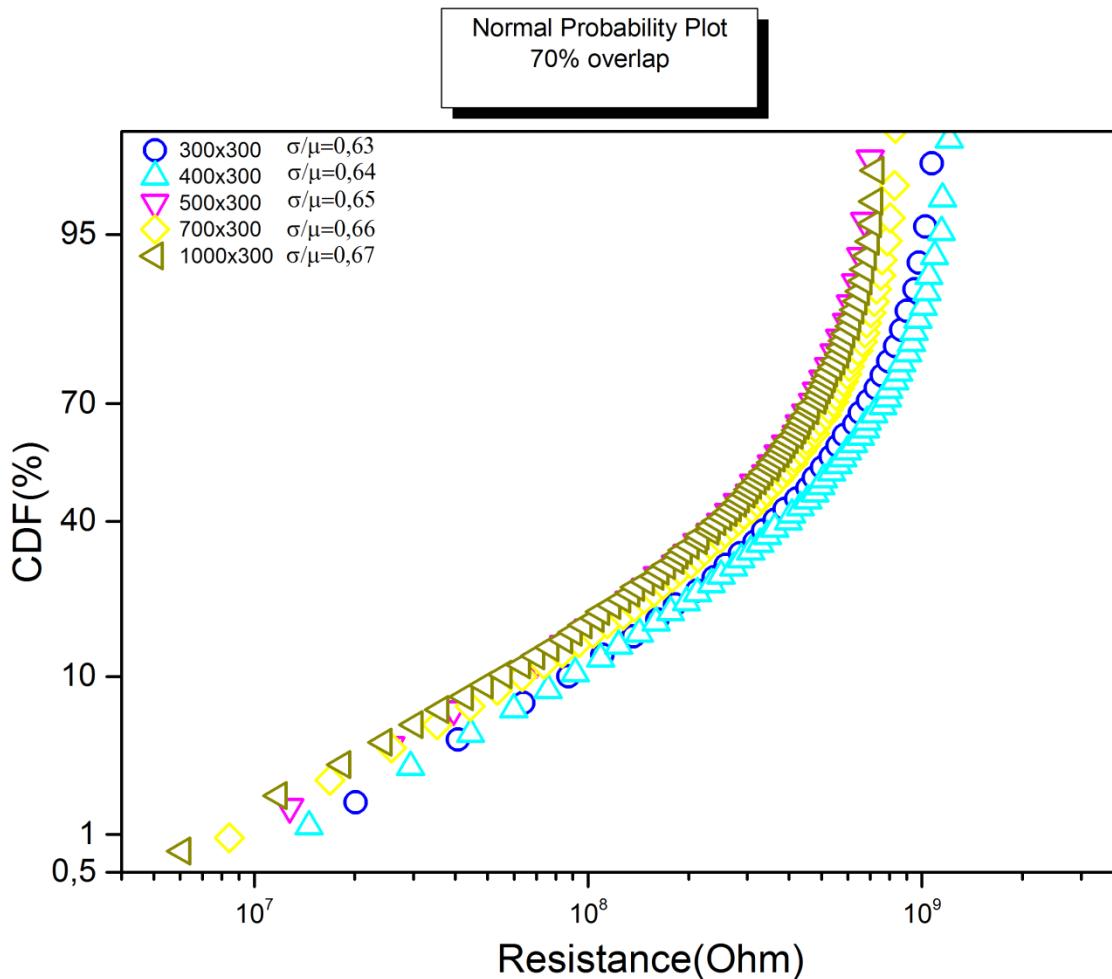


Γράφημα 13 Probability plot για 80% επικάλυψη και διάφορες διαστάσεις

Λόγω του πολύ μεγάλου πλήθους των αγώγιμων μονοπατιών ,δεν τα παραθέτουμε σε πίνακα, ωστόσο οι τιμές φαίνονται γραφικά στο probability plot από πάνω .

Η μικρότερη τιμή για αγώγιμο μονοπάτι προκύπτει στη διάσταση 300x300nm ενώ έχει συνεχή αυξητική τάση με την αύξηση των διαστάσεων ,γεγονός αναμενόμενο για τους λόγους που περιγράψαμε σε προηγούμενα πειράματα, για να φτάσει τιμές της τάξης 10 (10GΩ) για τη διάσταση 1200x300nm.

Όσον αφορά τους λόγους σ/μ του προηγούμενου γραφήματος 13 διαπιστώνουμε μείωση του λόγου για αύξηση της μιας διάστασης,γεγονός επίσης αναμενόμενο αφού όσο η διάταξη τείνει να γίνει λωρίδα μικραίνει η διασπορά των μονοπατιών. Στη δεύτερη προσομοίωση , η οριζόντια διάσταση παίρνει τιμές 300,400,500,700,1000nm. Επίσης λόγω των πολυπληθών μονοπατιών δεν θα τα παραθέσουμε σε πίνακα. Ενδεικτικά θα αναφέρουμε το πλήθος τους αντίστοιχα με



Γράφημα 14 Probability plot για 80% επικάλυψη και διάφορες διαστάσεις

τις προαναφερθείσες διαστάσεις είναι 36,50,54,66,84. Οι τιμές των αντιστάσεων κυμαίνονται από 9 MΩ έως 1GΩ. Στο probability plot του γραφήματος 13 και 14 φαίνονται αναλυτικά οι τιμές των αντιστάσεων και οι λόγοι σ/μ .

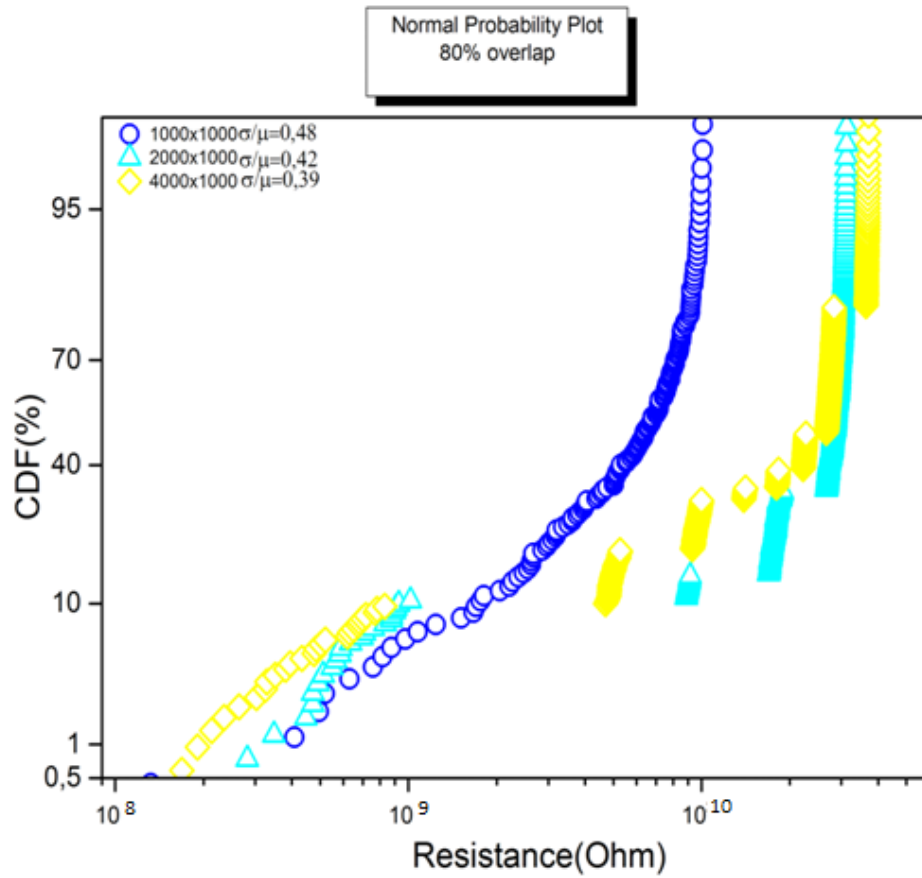
Σ τις τιμές των λόγων σ/μ βλέπουμε συνεχή αύξηση του λόγου με την αύξηση της οριζόντιας διάστασης. Ερμηνεύοντας φυσικά την αύξηση αυτή, συμβαίνει διότι τα μονοπάτια έχουν περισσότερο χώρο να αναπτυχθούν οριζόντια με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διασπορά τους. Ωστόσο η αύξηση είναι πολύ μικρή, κάτι το οποίο συμβαίνει διότι τα μονοπάτια εξελίσσονται πρωτεύοντως προς τα επάνω, συνεπώς η διασπορά ποτέ δεν θα αυξηθεί υπερβολικά (συνεπαγωγικά ο λόγος σ/μ).

Προσομοίωση 3 Μελέτη λόγων μεγάλων διαστάσεων για σταθερή επικάλυψη

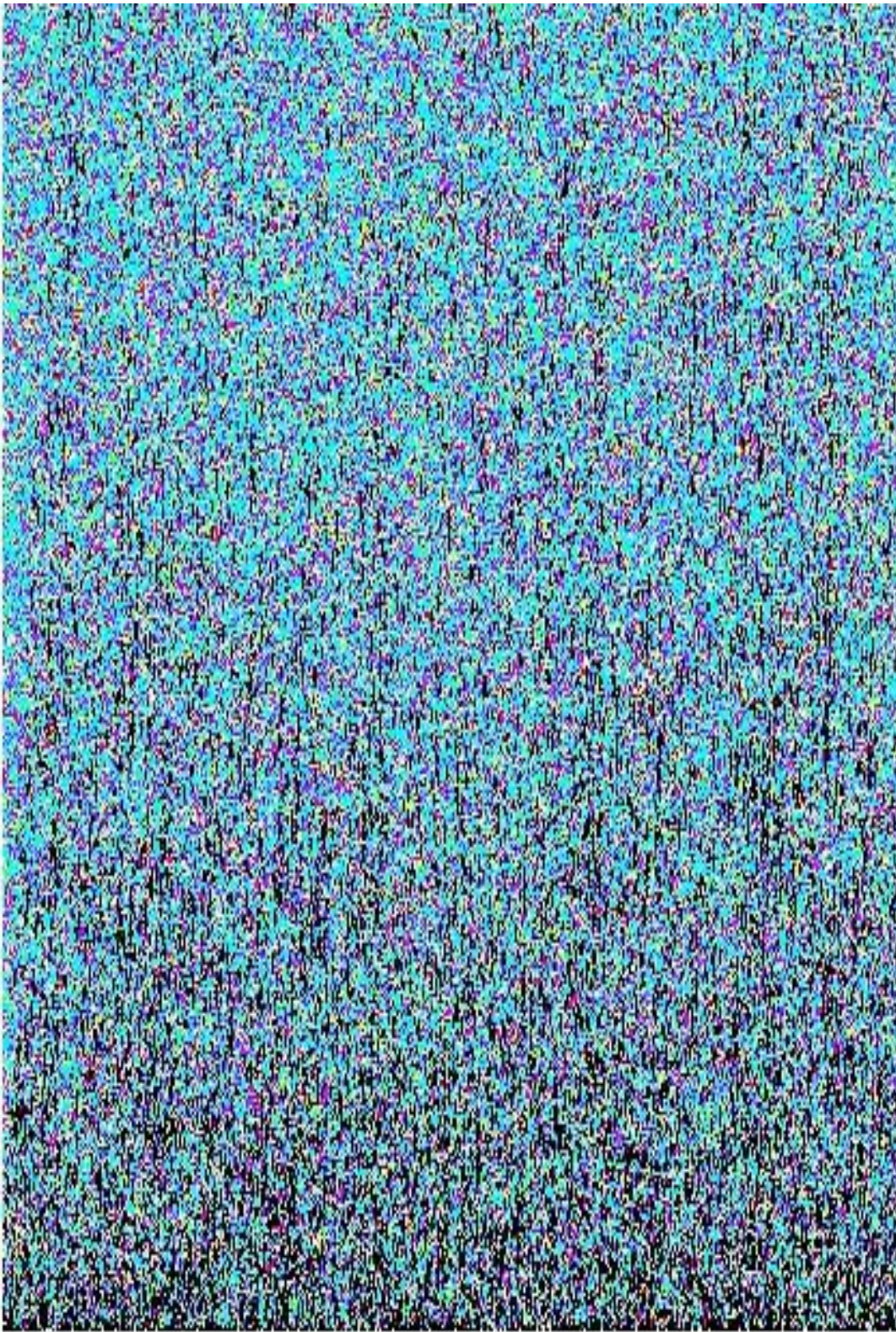
Στη προσομοίωση αυτή θα προσεγγίσουμε τις πραγματικές πειραματικές διαστάσεις των υποστρωμάτων των νανοδομών. Συγκεκριμένα, θα κρατήσουμε τη διάσταση εφαρμογής της τάσης σταθερή στο 1 μm και θα μεταβάλλουμε την κατακόρυφη διάσταση από 1 έως 4 μm και για επιφανειακή επικάλυψη των νανοσωματιδίων στο 85% .

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, παίρνουμε τιμές αντιστάσεων για τα αγώγιμα μονοπάτια των τάξεων 18-20 . Οι αντιστάσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες σε σχέση με τη προηγούμενη προσομοίωση. Συγκεκριμένα διαπιστώνουμε αύξηση στην των αντιστάσεων ως και 10 τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από τη πολύ μεγάλη διαδρομή που έχουν να διανύσουν τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλών γεγονότων φαινομένου σήραγγας. Επίσης παρατηρούμε πολύ μεγάλο πλήθος μονοπατιών, που οφείλεται τόσο στη μεγάλη επιφανειακή επικάλυψη, όσο και στις πολύ μεγάλες διαστάσεις.

Ακολουθεί το probability plot με τους αντίστοιχους λόγους σ/μ να φαίνονται πάνω αριστερά, δίπλα σε κάθε ζεύγος διαστάσεων

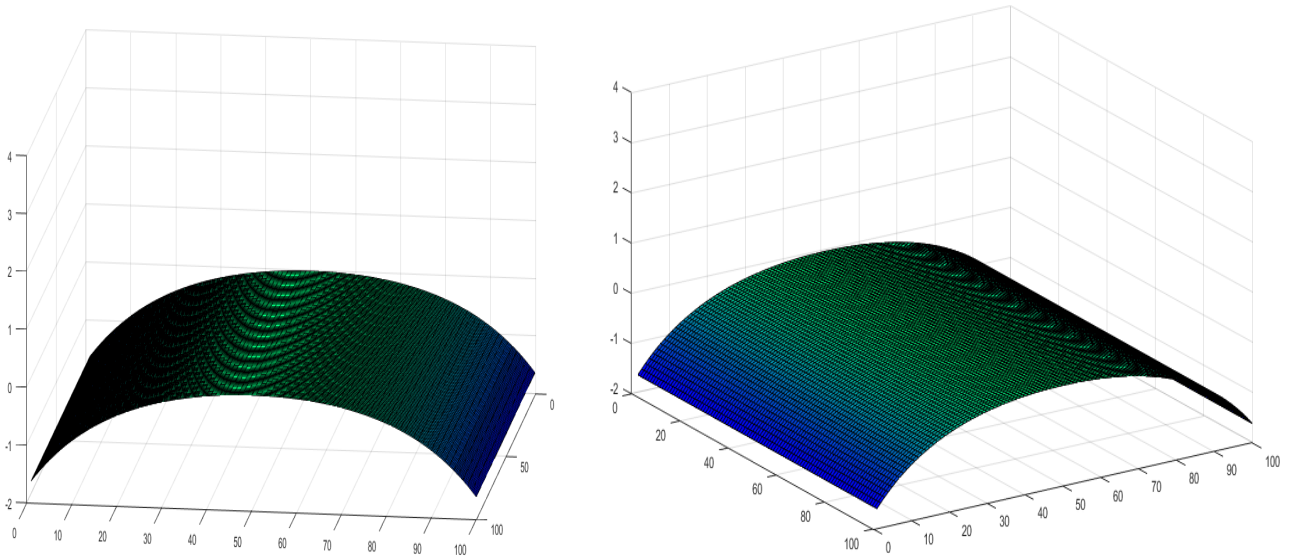


Διαπιστώνουμε την μείωση του λόγου σ/μ με την αύξηση των διαστάσεων, γεγονός αναμενόμενο για τους λόγους που περιγράψαμε και στις προηγούμενες προσομοιώσεις. Συνεπώς συμπαιρένουμε ότι ο λόγος σ/μ μειώνεται ανεξάρτητα από το πόσο μεγάλες είναι οι διαστάσεις, και συνεπώς εξαρτάται από το λόγο των διαστάσεων και όχι από το μέγεθος της διάστασης καθ'αυτής.



Εικόνα 33 Αγωγή μονοπάτια για διαστάσεις 1x4 μm

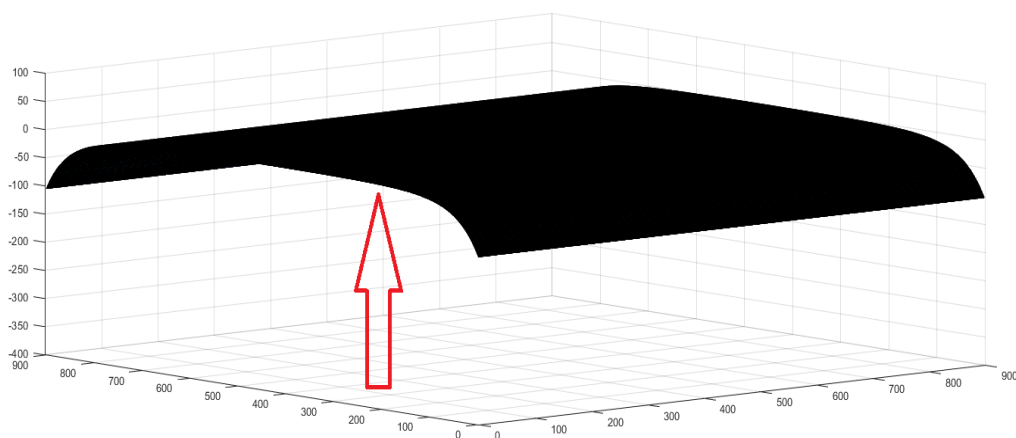
5.6 Προσομοίωση εφαρμογής καμπτικής μηχανικής τάσης στη διάταξη



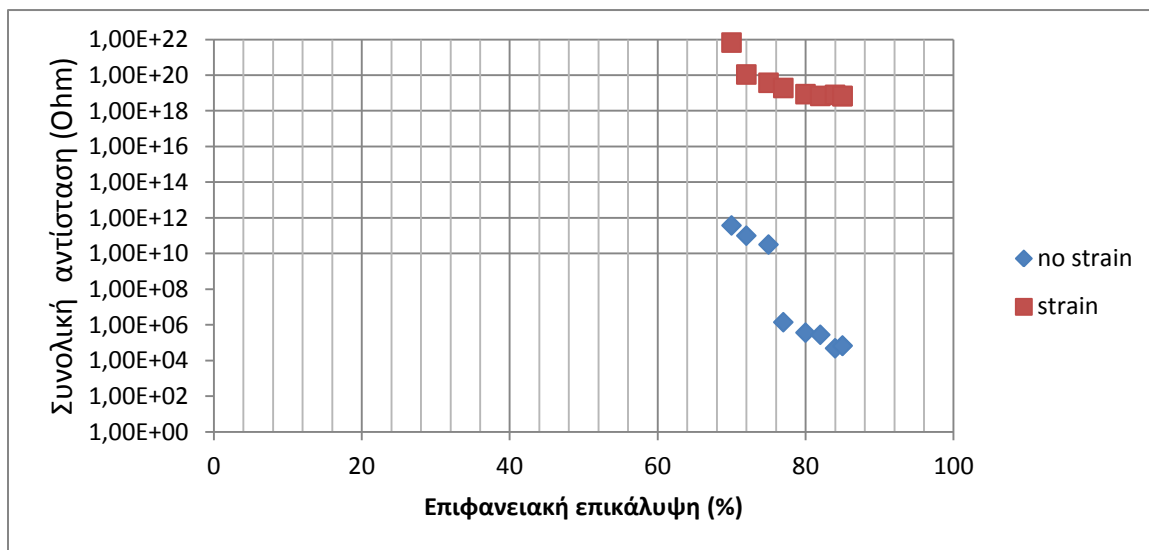
Εικόνα34 Η προσομοιούμενη διάταξη υπό κάμψη

Στη προσομοίωση αυτή, όπως αναλυτικά περιγράψαμε στα κεφάλαια 4 και 5 θα προσομοιώσουμε την εφαρμογή μηχανικής καμπτικής τάσης στις διάταξη. Αρχικά η τάση που θα εφαρμόσουμε θα είναι σε διάταξη διάστασης 900x900nm και θα προκαλέσει κάμψη ίση με 100nm στο κέντρο της διάταξης. Θα πειραματιστούμε κρατώντας σταθερή (χωρίς παραμόρφωση) τη πρώτη φορά την οριζόντια διάσταση (εφαρμογής της τάσης) και στην δεύτερη προσομοίωση την κατακόρυφη.

Η δύναμη εφαρμόζεται από κάτω προς τα πάνω όπως δίχνει το βέλος , ενώ τα νανοσωματίδια βρίσκονται στην πάνω πλευρά,με αποτέλεσμα να εφελκύνονται (Εφελκυσμός θετικής ίνας) Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζουμε τις τιμές της συνολικής αντίστασης για τη πρώτη προσομοίωση.



Εικόνα 35 Η κατεύθυνση της δύναμης σύμφωνα με το κόκκινο βέλος. Με μαύρο η διάταξη υπο κάμψη



Γράφημα 15 Γραφική παράσταση της επικάλυψης συναρτήσει της συνολικής αντίστασης

Όπως γίνεται αντιληπτό από το πίνακα 13, αλλά και από το παραπάνω γράφημα, οι τιμές των ισοδύναμων αντιστάσεων στην ίδια διάταξη αλλά υπό καμπτική δύναμη αυξάνονται εντυπωσιακά, από 9 ως 15 τάξεις μεγέθους. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων λόγω τους εφελκυσμού στον οποίο υπόκεινται, με αποτέλεσμα ,λόγω φαινομένων σήραγγας και εκθετικής συνάρτησης της αποστασης, η αντίσταση να αυξάνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Κάμψη (κατακόρυφος άξονας)			
% επικάλυψη	Συνολική αντίσταση (No strain)	Συνολική αντίσταση strain	Διαφορά (σε τάξεις μεγέθους)
70	3,84E+11	6,85E+21	10
72	1,02E+11	1,11E+20	9
75	3,25E+10	3,81E+19	9
77	1,44E+06	1,95E+19	13
80	3,76E+05	8,81E+18	13
82	2,86E+05	7,00E+18	13
84	7,12E+04	6,79E+18	14
85	6,76E+04	6,95E+18	14

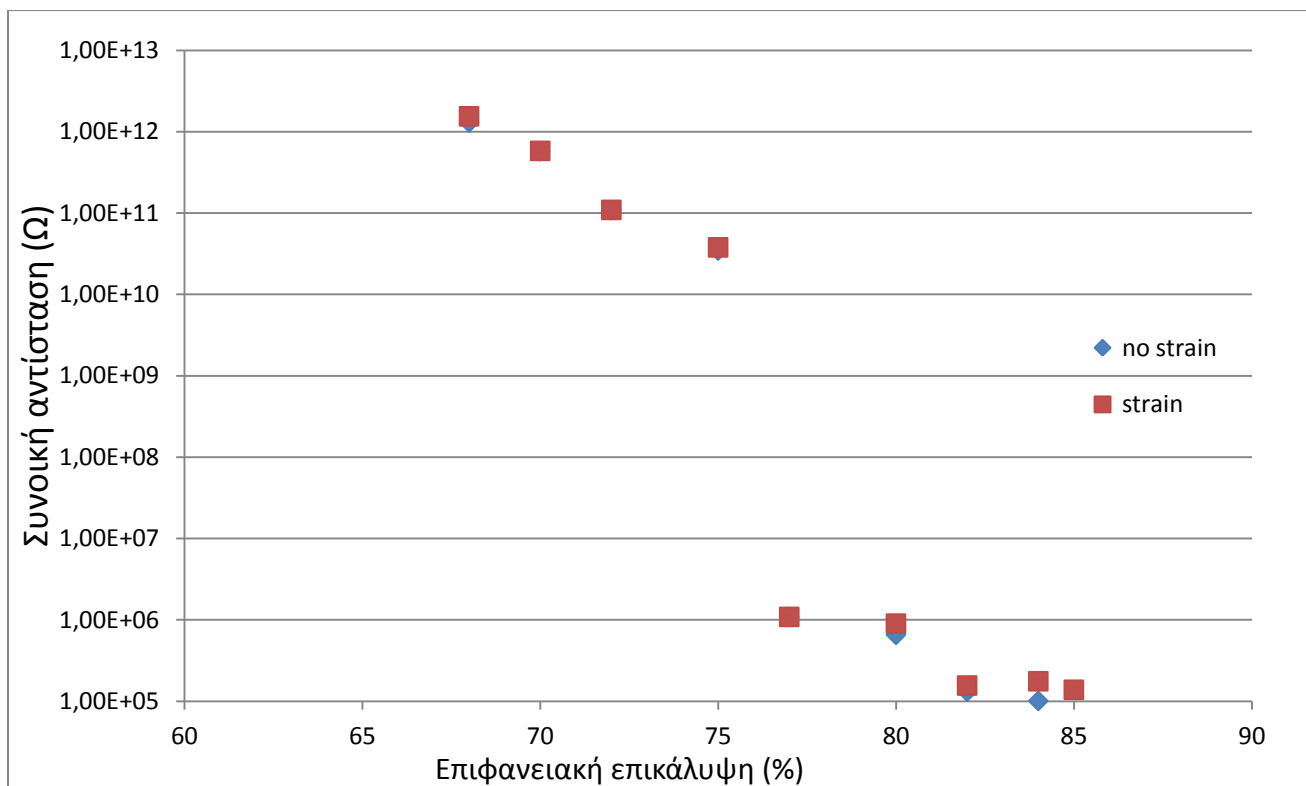
Πίνακας 13

Θα επαναλάβουμε το πείραμα, όπως περιγράψαμε ,για κάμψη κατά μήκος του οριζόντιου άξονα. Οι τιμές για τη δεύτερη προσομοίωση συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Κάμψη (οριζόντιος άξονας)			
% επικάλυψη	Συνολική αντίσταση (No strain)	Συνολική αντίσταση strain	Ποσοστιαία διαφορά
70	5,75E+11	5,80E+11	0,8%
72	1,08E+11	1,09E+11	0,9%
75	3,45E+10	3,78E+10	0,9%
77	1,08E+06	1,09E+06	1%
80	6,53E+05	6,97E+05	7%
82	1,31E+05	1,56E+05	19%
84	1,01E+05	1,76E+05	75%
85	6,50E+04	9,68E+04	48%

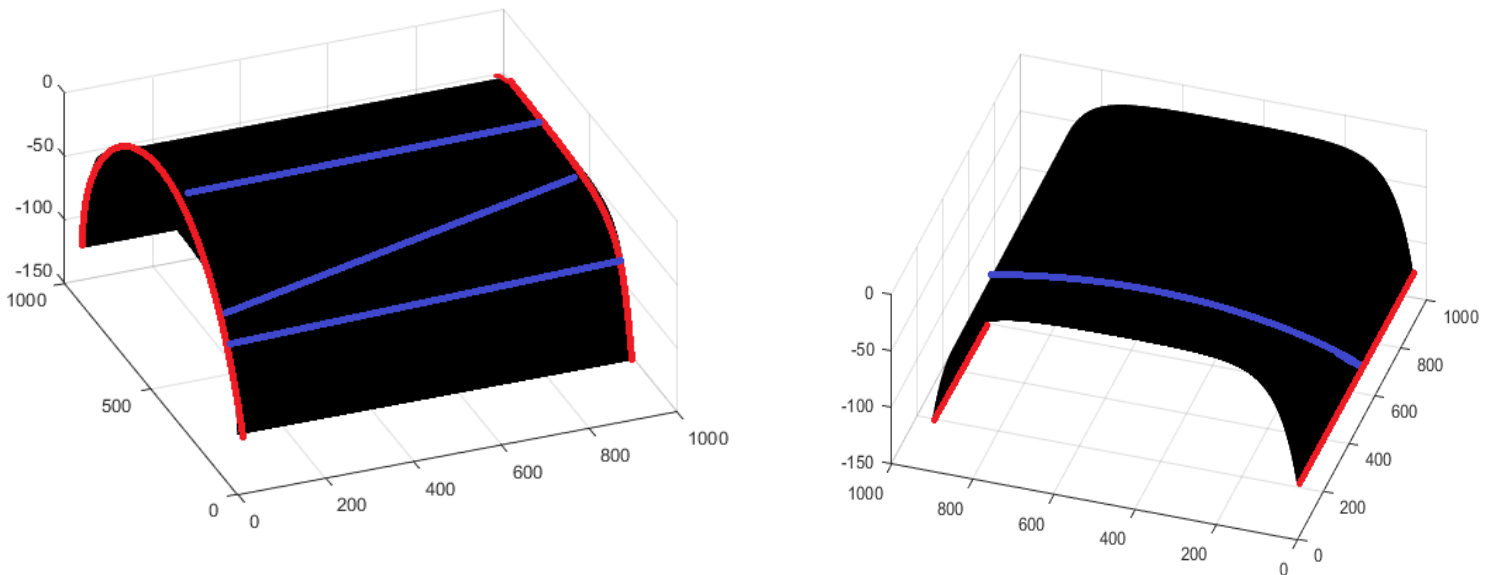
Πίνακας 14

και το αντίστοιχο διάγραμμα του πίνακα 13 και 14



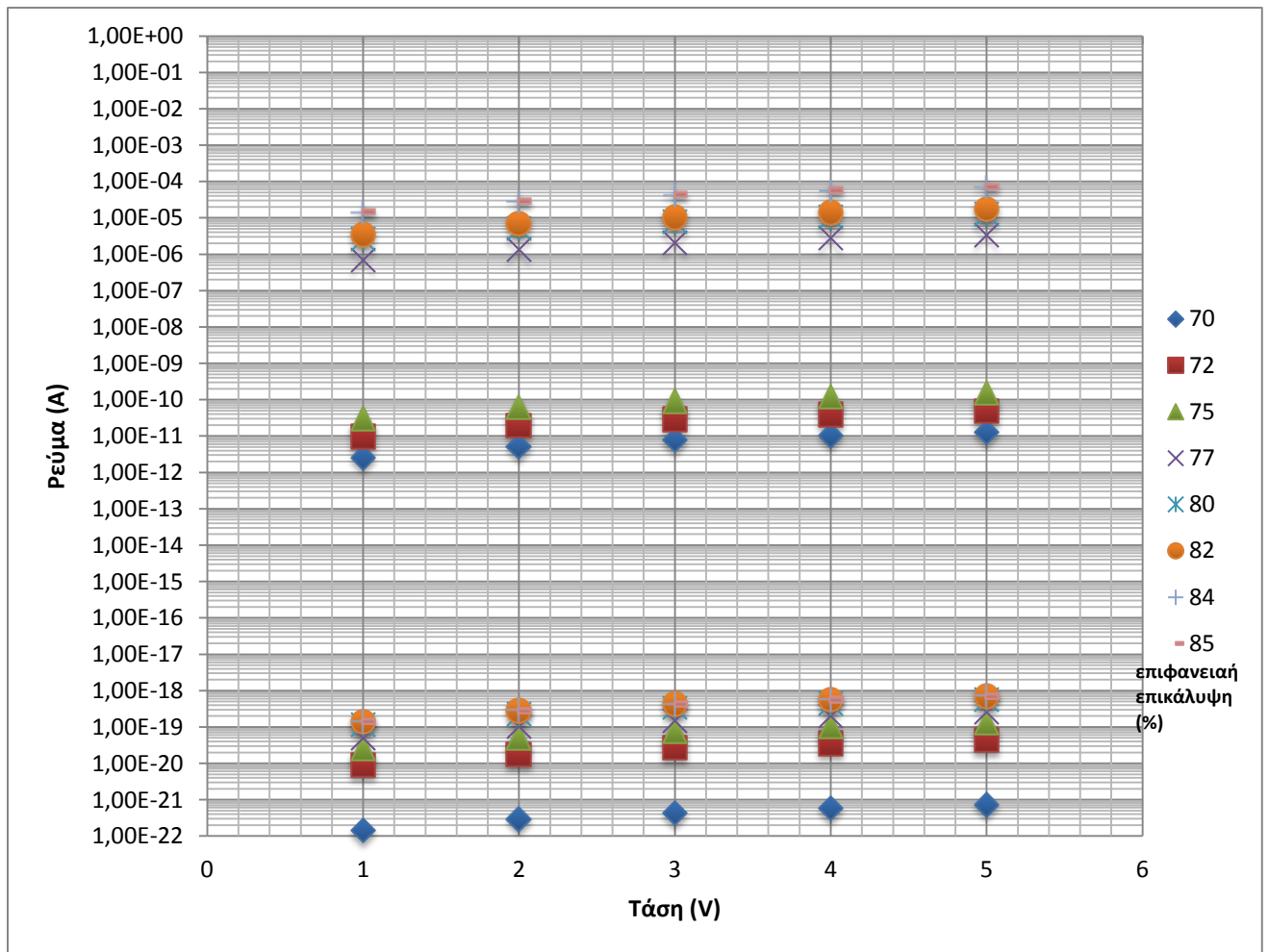
Γράφημα 16

Παρατηρούμε αύξηση μεν της συνολικής αντίστασης αλλά ανεπαίσθητη σε σχέση με τη πρώτη προσομοίωση. Αυτό εξηγείται ως εξής; Τα μονοπάτια ακολουθούν κατά κόρον κατακόρυφες διαδρομές με μικρές παρακάμψεις προς την οριζόντια διάσταση. Όταν λοιπόν η παραμόρφωση υφίσταται κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα, ελάχιστα επηρεάζει τις αποστάσεις των ναυσοσματιδίων. Από την άλλη πλευρά, όταν η παραμόρφωση υφίσταται κατά μήκος του οριζόντιου άξονα, «τέμνει» σίγουρα ένα ολόκληρο μονοπάτι που πλέον έχει να «ανεβοκατέβει» τη καμπυλωμένη διάταξη. Όπως αναμένετο, οι τιμές των αντιστάσεων τότε είναι πολύ μεγαλύτερες από την αδιατάραχτη από δυνάμεις διάταξη.



Εικόνα 36 Αγωγή μονοπάτια υπό κάμψη (με μπλε) και η διάταξη (με μαύρο)

Στις παραπάνω εικόνες βλέπουμε τη διάταξη υπό κάμψη, με κόκκινο σημειώνονται οι πλευρές εφαρμογές της τάσης και με μπλε δείγματα μονοπατιών όπου εικονογραφείται για να γίνει εύκολα αντιληπτό αυτό που περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο. Τέλος, στο γράφημα 17 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της τάσης συναρτήσει του ρεύματος, για όλες τις επικαλύψεις που προσομοιώσαμε υπό μηχανική τάση και χωρίς. Ο άξονας των ρευμάτων είναι λογαριθμικός. Διευκρινίζεται ότι οι χαμηλότερες τιμές στον κατακόρυφο άξονα για την ίδια επικάλυψη είναι τιμές χωρίς κάμψη και οι υψηλότερες είναι οι τιμές του ρεύματος με κάμψη.



Γράφημα 17 Γραφική παράσταση ρεύματος –τάσης για διάφορες επικαλύψεις. Οι χαμηλότερες τιμές στον κατακόρυφο άξονα για ίδια επικάλυψη είναι τιμές χωρίς κάμψη και οι υψηλότερες είναι οι τιμές του ρεύματος με κάμψη

5.7 Μελέτη εξάρτησης της Θερμοκρασίας και συνολικής αντίστασης των τιμής των αγώγιμων μονοπατιών

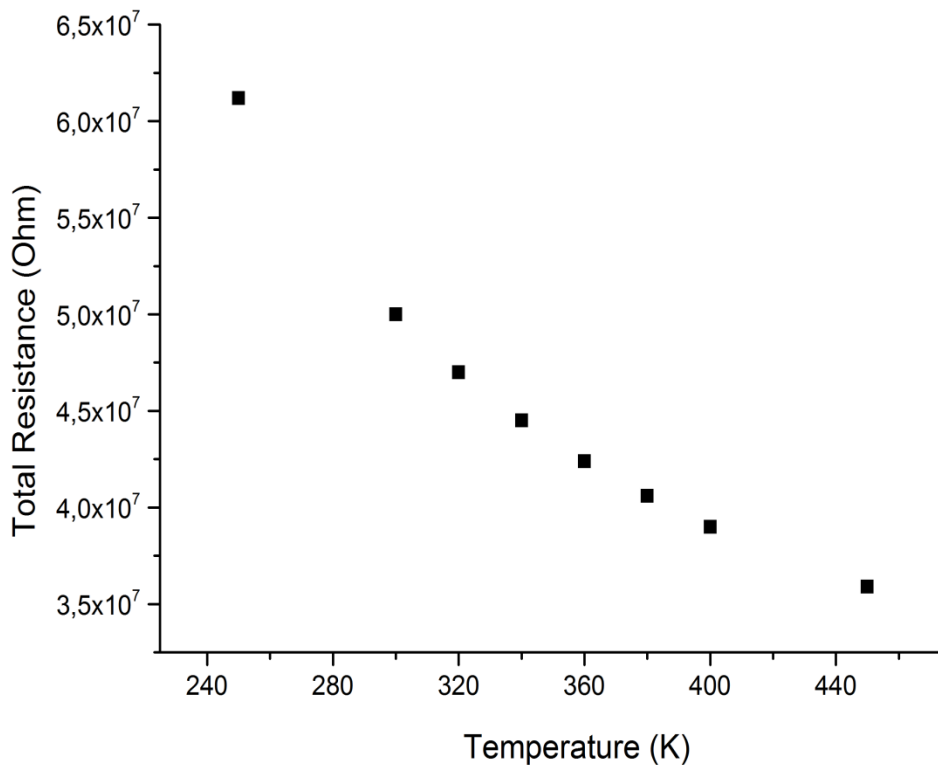
Στη προσομοίωση αυτή θα ψάξουμε να βρούμε κατά πόσο η μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλει τις τιμές των αντιστάσεων. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας ενδεχόμενα οφείλονται είτε σε ωμικά φαινόμενα ,είτε σε αλλαγή θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου της διάταξης. Σε κάθε περίπτωση, θα μεταβάλλουμε βηματικά τη θερμοκρασία από 250K σε 450K. Η τιμή της επικάλυψης είναι σταθερή στο 80% και οι διαστάσεις της διάταξης 400 x 400nm

Στο πίνακα που ακολουθεί συνοψίζουμε τις τιμές των αντιστάσεων όπως αυτές προέκυψαν από τις προσομοιώσεις και την συνολική αντίσταση.

Θερμοκρασία (Κ)	250	300	320	340	360	380	400	450
Τιμές αντιστάσεων (Ω)	6,08E+16	4,39E+16	3,96E+16	3,62E+16	3,34E+16	3,11E+16	2,92E+16	2,54E+16
	9,53E+16	7,15E+16	6,54E+16	6,05E+16	5,64E+16	5,30E+16	5,02E+16	4,46E+16
	2,24E+17	1,64E+17	1,49E+17	1,37E+17	1,27E+17	1,19E+17	1,12E+17	9,85E+16
	4,29E+17	3,13E+17	2,83E+17	2,60E+17	2,40E+17	2,24E+17	2,11E+17	1,85E+17
	6,33E+17	4,59E+17	4,16E+17	3,81E+17	3,52E+17	3,28E+17	3,08E+17	2,70E+17
	8,02E+17	5,85E+17	5,30E+17	4,86E+17	4,49E+17	4,19E+17	3,94E+17	3,46E+17
	8,61E+17	6,27E+17	5,68E+17	5,20E+17	4,81E+17	4,49E+17	4,22E+17	3,70E+17
	9,69E+17	7,08E+17	6,42E+17	5,89E+17	5,45E+17	5,09E+17	4,79E+17	4,20E+17
	1,34E+18	9,26E+17	8,28E+17	7,51E+17	6,89E+17	6,38E+17	5,95E+17	5,15E+17
	1,44E+18	1,00E+18	8,98E+17	8,15E+17	7,49E+17	6,94E+17	6,49E+17	5,63E+17
	3,81E+19	1,04E+19	7,07E+18	5,08E+18	3,82E+18	2,99E+18	2,42E+18	1,60E+18
	3,76E+19	1,03E+19	6,98E+18	5,01E+18	3,78E+18	2,96E+18	2,39E+18	1,58E+18
	3,79E+19	1,04E+19	7,07E+18	5,09E+18	3,84E+18	3,02E+18	2,45E+18	1,63E+18
	3,85E+19	1,06E+19	7,22E+18	5,21E+18	3,94E+18	3,10E+18	2,52E+18	1,68E+18
	3,97E+19	1,09E+19	7,47E+18	5,39E+18	4,09E+18	3,22E+18	2,62E+18	1,76E+18
	3,96E+19	1,09E+19	7,47E+18	5,40E+18	4,10E+18	3,23E+18	2,64E+18	1,77E+18
Συνολική αντίσταση (Ω)	6,12E+07	5,00E+07	4,70E+07	4,45E+07	4,24E+07	4,06E+07	3,90E+07	3,59E+07

Πίνακας 15

Παρατηρούμε μείωση της αντίστασης (συνεπώς αύξηση της αγωγιμότητας) με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως άλλωστε είναι και αναμενόμενο. Στο γράφημα που ακολουθεί βλέπουμε ότι η μείωση της αντίστασης είναι σχεδόν γραμμική. Επίσης, διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει μεταβολή στη τάξη μεγέθους των ισοδύναμων αντιστάσεων.

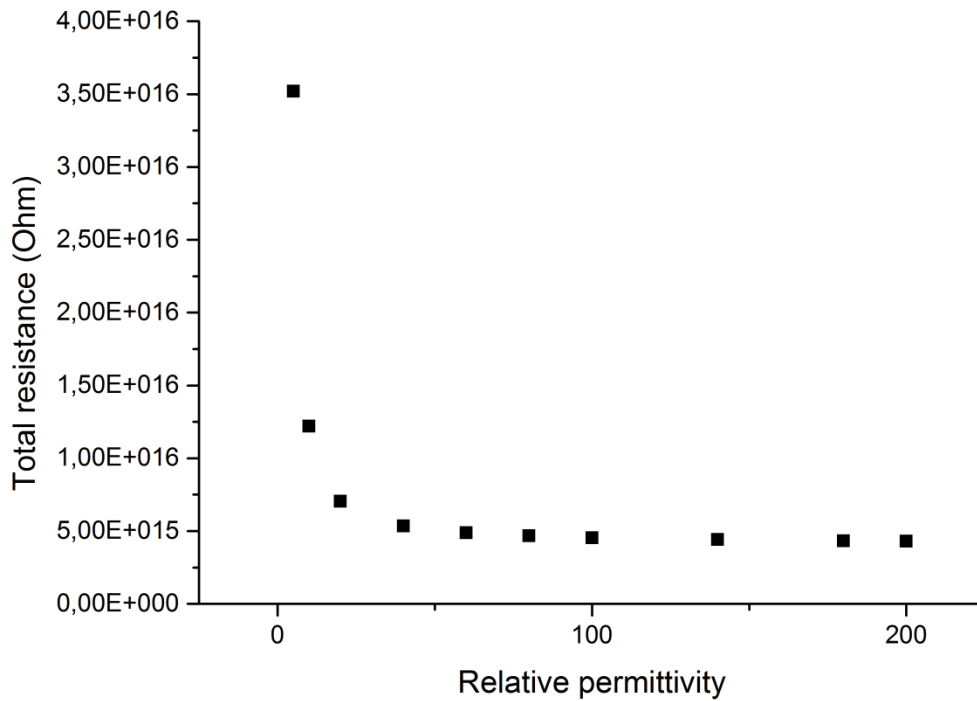


Γράφημα 18 Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας με την συνολική αντίσταση

5.8 Μελέτη της συμπεριφοράς της αντίστασης με εισαγωγή πολυμερών διηλεκτρικών ανάμεσα στα νανωσωματίδια

Σε αυτή τη προσομοίωση θα επιχειρήσουμε να βρούμε την εξάρτηση του διηλεκτρικού που υπάρχει ανάμεσα στα νανωσωματίδια ,διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r , και της αντίστασης των αγώγιμων μονοπατιών.Θα προσομοιώσουμε πολυμερή διηλεκτρικά με διηλεκτρική σταθερά μέχρι 200.

Το παρακάτω διάγραμμα προκύπτει από τις προσομοιώσεις ,όπως περιγράφηκαν προηγουμένως



Γράφημα 19 Γράφημα των διηλεκτρικών με διηλ. σταθερά από 1 έως 200 με την συνολική αντίσταση

Παρατηρούμε οτι όσο αυξάνει η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού που εισάγουμε, τόσο μειώνεται, και μάλιστα εκθετικά η συνολική αντίσταση του συμπλέγματος των νανοσωματιδίων.

Συμπεράσματα και προτάσεις

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας και κυρίως κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων εξήχθησαν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα τα οποία θα συνοψίσουμε στο κεφάλαιο αυτό.

Καταλήξαμε αρχικά στο βασικό συμπέρασμα ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση της επιφανειακής επικάλυψης σε νανοσωματίδια με την κρίσιμη τιμή διαφυγής. Συγκεκριμένα, η κρίσιμη τιμή της διαφυγής αυξάνεται με την αύξηση των διαστάσεων, ενώ τείνει να σταθεροποιηθεί για μεγάλες τιμές επικάλυψης, Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι μετά από κάποιο μεγάλο ποσοστό επικάλυψης, επειδή η διαφυγή είναι σχετικά εύκολη, οι διαστάσεις δεν παίζουν τον πρωτεύοντα ρόλο που παίζουν για μικρές επικαλύψεις.

Χρήσιμα συμπεράσματα εξήχθησαν και για τα φαινόμενα σήραγγας. Συγκεκριμένα, συμπεραίνουμε ότι τα γεγονότα φαινομένου σήραγγας (συναρτήσεως του αριθμού των αγώγιμων μονοπατιών) μειώνονται εκθετικά με την αύξηση της επικάλυψης. Η εξάρτηση αυτή αποτελεί χρήσιμο συμπέρασμα για την επιλογή της επικάλυψης, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή.

Έπειτα, κατά τις προσομοιώσεις για την εύρεση τιμών αντιστάσεων, διαπιστώνουμε τον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζει στη τιμή της αντίστασης του μονοπατιού το φαινόμενο σήραγγας. Επειδή η τιμή της αντίστασης είναι εκθετική συνάρτηση της αποστασης, βλέπουμε και μεγάλες αλλαγές στη τάξη μεγέθους των αντιστάσεων. Ακόμα, χρήσιμο συμπέρασμα εξήχθη και μέσω της στατιστικής ανάλυσης των probability plots. Διαπιστώσαμε ότι ο λόγος σ/μ μειώνεται με την αύξηση της κατακόρυφης διάστασης, που δεν εφαρμόζεται η τάση, απ'το οποίο συμπεραίνουμε ότι τα αγώγιμα μονοπάτια τείνουν να είναι πιο κοντά μεταξύ τους και περιορισμένα στο χώρο.

Σημαντικά είναι και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης όταν υποβάλαμε τον αισθητήρα σε καμπτική τάση. Συμπεράναμε ότι όταν η κάμψη είναι παράλληλη με τον άξονα εφαρμογής της τάσης, τα αγώγιμα μονοπάτια παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αύξηση της αντίστασης, επειδή αυξάνεται η αποσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Αντίθετα, όταν η κάμψη είναι παράλληλη με τον άξονα που δεν εφαρμόζεται η τάση, τότε η παρατηρούμενη μεταβολή της αγωγιμότητας είναι μικρή (αύξηση έως 50%) σχετικά με τη προηγούμενη περίπτωση.

Δύο ακόμα τελευταία συμπεράσματα εξήχθησαν από τις προσομοιώσεις για την μελέτη της εξάρτησης της θερμοκρασίας με την αντίσταση και με την εισαγωγή πολυμερούς διηλεκτρικού ανάμεσα στα νανοσωματίδια, αντί του κενού. Στη πρώτη προσομοίωση συμπεραίνουμε ότι ναι μεν υπάρχει εξάρτηση αλλά για διαφορές έως 200K δεν παρατηρείται αλλαγή στην τάξη μεγέθους της αντίστασης. Στη δεύτερη καταλήγουμε στην διαπίστωση ότι η εισαγωγή πολυμερικού διηλεκτρικού μειώνει την αντίσταση έως μια τάξη μεγέθους.

Τέλος, να επισημάνουμε ότι παρότι η προσομοίωση με μέθοδο Monte Carlo των αγώγιμων μονοπατιών μας έδωσε μια καλή προσέγγιση για την αγωγιμότητα και την αντίσταση των μονοπατιών σε σύνολα νανοσωματιδίων, ωστόσο λόγω έλλειψης μεγάλης υπολογιστικής ισχύος, οι προσομοιώσεις έγιναν για διαστάσεις έως $5 \times 1 \mu\text{m}$.

Πέραν όμως από τα χρήσιμα συμπεράσματα, κατά την υλοποίηση του προγράμματος, διάφορες ιδέες προέκυψαν προς την πιο ολοκληρωμένη μοντελοποίηση του φαινομένου της αγωγιμότητας σε νανοσωματιδιακά φιλμ. Η θερμοκρασία όπως είδαμε και στις προσομοιώσεις παίζει τον δικό της ρόλο στην αγωγιμότητα, που όμως τη θεωρούμε σταθερή καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σε μια πιο ολοκληρωμένη προσομοίωση του φαινομένου θα

μπορούσε η θερμοκρασία να αυξάνεται λόγω ωμικών φαινομένων σύμφωνα με την διαφορική εξίσωση διάχυσης της θερμότητας $\nabla^2 P - \frac{1}{D} \frac{\partial^2 P}{\partial t} = 0$ πάνω στο υπόστρωμα. Επίσης θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν φαινόμενα δεύτερης τάξης για ακόμα καλύτερη προσέγγιση των τιμών της αγωγιμότητας ενώ ακόμα τα νανοσωματίδια θα μπορούσαν πρώτον, να είναι φορτισμένα ώστε να δημιουργούνται συσσωματώματα, γεγονός που παρατηρείται στα πειράματα και δεύτερον, να ακολουθούν ως προς τη διάμετρο τους και άλλου είδους κατανομές πέραν της κανονικής με μεγαλύτερη διασπορά γύρω από τη μέση τιμή (διαστάσεις από 1 μέχρι 10nm). Τέλος, στη προσομοίωση του αισθητήρα παραμόρφωσης, μπορούν να προσομοιωθούν διαφορετικές τιμές καμπτικής τάσης και άλλου είδους τάσεις όπως η στρέψη, ο εφελκυσμός και η θλίψη.

Πηγές Εικόνων

Εικόνα 1-5, 7,13 : Αισθητήρες Παραμόρφωσης αποτελούμενοι από σύνολα νανοσωματιδίων, Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, ΔΜΠΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ» , Μουσαδάκος Δημήτριος, 2011

Εικόνα 8: Metallic Nanoparticles, John Blackman, Elsevier Science, ISBN :9780444512406

Εικόνα 9-12: Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή Σκοτάδη Ευάγγελου, Νοέμβριος 2013, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

Εικόνα 14,18 :Percolation Theory , Dr. Kim Christensen, Blackett Laboratory, Imperial College London, October 2002

Εικόνα 15-17,19 :Θεωρία διήθησης και μεταβολές φάσης, Διδακτορική Διατριβή, Νικόλαος Τσακίρης, Τμήμα Φυσικής ΑΠΘ, Φεβρουάριος 2011

Παραρτήμα Α

Αλγόριθμος σε MATLAB

```
clear all;

X=rand(sb,sa)<1;

D=zeros(sb,sa);
k=0;
ii=i;
jj=sb;

for i=1:sa
    if X(sb,i)==1 && X(sb-1,i)==1
        D(sb,i)=2;
        D(sb-1,i)=2;
    end
end

count=0;
for i=1:sa
    if D(sb-1,i)==2
        count=count+1;
    end
end
AA=zeros(1,count);
c=1;
for i=1:sa
    if D(sb-1,i)==2
        AA(c)=i;
        c=c+1;
    end
end

P=zeros(2,3*sb);
y=0;
for ii=1:sa
    y=y+1;
    PP(:, :, y)=P
P=zeros(2,3*sb);
    if D(sb-1,ii)==2
        y=y+1;
kk=0;
        jj=sb;
        k1=0;
        k2=0;
    while jj>1 && kk<200
        if X(jj-1,ii)==1
```

```

        D(jj-1,ii)=2;
        jj=jj-1;

elseif (ii<sa-1 && X(jj,ii+1)==1 && D(jj,ii+1)~=2) %deksia
    D(jj,ii+1)=2;
    ii=ii+1;
elseif (ii>1 && X(jj,ii-1)==1 && D(jj,ii-1)~=2 ) %aristera
    D(jj,ii-1)=2;
    ii=ii-1;
elseif (ii<sa && X(jj-1,ii+1)==1 ) %panw deksia
    D(jj-1,ii+1)=2;
    jj=jj-1;
    ii=ii+1;
elseif (ii>1 && X(jj-1,ii-1)==1) %panw aristera
    D(jj-1,ii-1)=2;

        jj=jj-1;
        ii=ii-1;
elseif (jj>2 && X(jj-2,ii)==1) %tunneling
    D(jj-2,ii)=4;
    jj=jj-2;
else
    kk=200;
    D(jj,ii)=5; %prasina.
end
    k1=k1+1;
    k2=k2+1;
    P(1,k1)=jj;
    P(2,k2)=ii;

end
end
end

metri=0;
for i=1:2*sb
    for ll=1:size(PP,3)
        if PP(1,i,ll)==1
            metri=metri+1;
            for i=1:2*sb
                PPP(1,i,metri)=PP(1,i,ll);
            PPP(2,i,metri)=PP(2,i,ll);
            end
        end
    end
end

countt=0;

```

```

for i=1:sa
    if D(1,i)==2
        countt=countt+1;
    end
end

%% PPP ο 3D πίνακας με 2X1 τα ζευγη (J,i) των κελιών του αγωγιμου
μονοπατιού
%% και 3η διασταση το πληθος των μονοπατιών
%% ευρεση αντίστασης

e=1.60217*10^-19; %coulomb
er=6.5;
e0=8.8541*10^-12; % F/m
Kb=1.38*10^-23; % J/K
T=300; %
b=2.2*10^10;%1/m %b=2k ,με κ= 1,langostrom^-1 για ηλεκτρδ χρυσου
reciprREQ=0;
pppp=0;
recCon=0;
h=1.054*10^-34;
Resol=0;
R01=0.3404*10^-3;
s0=10^3;
for ll=1:size(PPP,3)
    L=0;
    recCon=0;
    Rol=0;
    j1=PPP(1,1,ll);
    i1=PPP(2,1,ll);
    for iii=2:2*sb
        j2=PPP(1,iii,ll);
        i2=PPP(2,iii,ll);
    if j2~=0 %μεχρι το j=1
        DD=[i1,j1;i2,j2];
        Dist=pdist(DD,'euclidean');
        r=0.5*10^-9;%se metra %aktina nanosomatidiou%
        d=Dist*10^-9;
        Rol=Rol+exp(d);
        L=L+d;
        d=(Dist-1)*10^-9;
        Ea=(0.5*e^2*((1/r)-(1/(r+d))))/(4*pi*er*e0);
        con1=exp(-b*d)*exp(-Ea/(Kb*T))*s0;
        recCon=recCon+(1/con1);
    end

    i1=i2;
    j1=j2;
end

PA(1,ll)=L;

```



```

RR(1,11)=R01;
con_2(1,11)=1/recCon;
A=(40*10^-9)*sa*10^-9;
R2(1,11)=(1/con_2(1,11))*(L/A);
reciprREQ=reciprREQ+(1/R2(1,11));
end
REQ=1/reciprREQ;

clear('Y');
Y = zeros(sb,sa,3);
% Fill the color array
for idxx = 1:sb
    for idxy = 1:sa
        if (X(idxx, idxy) == 1)
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 0)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 3)
            Y(idxx, idxy, 1) = 100;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 0;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 2)
            Y(idxx, idxy, 1) = 0;
            Y(idxx, idxy, 2) = 0;
            Y(idxx, idxy, 3) = 0;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 4)
            Y(idxx, idxy, 1) = 1;
            Y(idxx, idxy, 2) = 0;
            Y(idxx, idxy, 3) = 0;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 5)
            Y(idxx, idxy, 1) = 0;
            Y(idxx, idxy, 2) = 1;
            Y(idxx, idxy, 3) = 0;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 6)
            Y(idxx, idxy, 1) = 1;
            Y(idxx, idxy, 2) = 0;
            Y(idxx, idxy, 3) = 1;
        end
    end
end

end
end

imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;

```

```
axis on;
set(gca, 'xtick', (0.5:1:sa));
set(gca, 'ytick', (0.5:1:sb));
```

Αλγόριθμος κανονικής κατανομής

```
clear all;

B=zeros(sb,sa);
A=rand(sb,sa)<0.7; %pinakas epikalypsis
for i=1:sa
    for j=1:sb
        if A(j,i)==1
            B(j,i)=round(normrnd(3,0.55)); %B o pinakas stoiceiwn
kanononikis katanomis apo 0 ws 5
        end
    end
end

c0=0;
c1=0;
c2=0;
c3=0;
c4=0;
c5=0;
c6=0;
cagn=0;
for i=1:sa
    for j=1:sb
        if B(j,i)==1
            c1=c1+1;
        elseif B(j,i)==2
            c2=c2+1;
        elseif B(j,i)==3
            c3=c3+1;
        elseif B(j,i)==4
            c4=c4+1;
        elseif B(j,i)==5
            c5=c5+1;
        elseif B(j,i)==0
            c0=c0+1;
        elseif B(j,i)==6
            c6=c6+1;
        else cagn=cagn+1;
        end
    end
end

X=B;
```

```

    for j=3:sb-3
    for i=3:sa-3

        if(B(j,i)==1)
            X(j,i)=1;
        end

        if B(j,i)==2 %2
            for jj=j:j+1
                for ii=i-1:i
                    X(jj,ii)=2;
                end
            end
        end

        if B(j,i)==3 %3
            for jj=j-1:j+1
                for ii=i-1:i+1
                    X(jj,ii)=3;
                end
            end
        end

        if B(j,i)==4 %4
            for jj=j-1:j+2
                for ii=i-1:i+2
                    X(jj,ii)=4;
                end
            end
        end

        if B(j,i)==5 %5
            for jj=j-2:j+2
                for ii=i-2:i+2
                    X(jj,ii)=5;
                end
            end
        end

    end

end

%%%%%gia j=1
for i=3:sa-3
    if B(1,i)==2
        X(2,i)=2;
        X(1,i+1)=2;
        X(2,i+1)=2;
    end
end

```

```

if B(1,i)==3
    for ii=i-1:i+1
        for jj=1:3
            X(jj,ii)=3;
        end
    end
end
if B(1,i)==4
    for ii=i-2:i+1
        for jj=1:4
            X(jj,ii)=4;
        end
    end
end
if B(1,i)==5
    for ii=i-2:i+2
        for jj=1:5
            X(jj,ii)=5;
        end
    end
end

%%%%%j=2
for i=3:sa-3
if B(2,i)==2
    X(1,i)=2;
    X(2,i+1)=2;
    X(1,i+1)=2;
end
if B(2,i)==3
    for ii=i-1:i+1
        for jj=1:3
            X(jj,ii)=3;
        end
    end
end
if B(2,i)==4
    for ii=i-2:i+1
        for jj=1:4
            X(jj,ii)=4;
        end
    end
end
if B(2,i)==5
    for ii=i-2:i+2
        for jj=1:5
            X(jj,ii)=5;
        end
    end
end
end
end
end

```

```

    %%%%j=sb
    for i=3:sa-3
    if B(sb,i)==2
        X(sb-1,i)=2;
        X(sb,i+1)=2;
        X(sb-1,i+1)=2;
    end
    if B(sb,i)==3
        for ii=i-1:i+1
            for jj=sb-3:sb
                X(jj,ii)=3;
            end
        end
    end
    if B(sb,i)==4
        for ii=i-2:i+1
            for jj=sb-4:sb
                X(jj,ii)=4;
            end
        end
    end
    if B(sb,i)==5
        for ii=i-2:i+2
            for jj=sb-5:sb
                X(jj,ii)=5;
            end
        end
    end
end
end

    %%%%j=sb-1
    for i=3:sa-3
    if B(sb-1,i)==2
        X(sb,i)=2;
        X(sb,i+1)=2;
        X(sb-1,i+1)=2;
    end
    if B(sb-1,i)==3
        for ii=i-1:i+1
            for jj=sb-2:sb
                X(jj,ii)=3;
            end
        end
    end
    if B(sb-1,i)==4
        for ii=i-2:i+1
            for jj=sb-4:sb-1
                X(jj,ii)=4;
            end
        end
    end
end
end

```

```

        end
    end
end
if B(sb-1,i)==5
    for ii=i-2:i+2
        for jj=sb-5:sb-1
            X(jj,ii)=5;
        end
    end
end
end
end

```

```

        %%%%j=sb-2
    for i=3:sa-3
if B(sb-2,i)==2
    X(sb-1,i)=2;
    X(sb-1,i+1)=2;
    X(sb-2,i+1)=2;
end
if B(sb-2,i)==3
    for ii=i-1:i+1
        for jj=sb-3:sb-1
            X(jj,ii)=3;
        end
    end
end
if B(sb-2,i)==4
    for ii=i-2:i+1
        for jj=sb-4:sb-1
            X(jj,ii)=4;
        end
    end
end
if B(sb-2,i)==5
    for ii=i-2:i+2
        for jj=sb-6:sb-2
            X(jj,ii)=5;
        end
    end
end
end
end

```

```

K=rand(sb,sa)<0.9;
for j=3:sb-3
    for i=3:sa-3
if K(j,i)==0
    if X(j,i)==5
        X(j,i)=0;
        if X(j+1,i)~=5

```

```

        X(j+1,i)=0;
    elseif X(j+2,i)~=5
        X(j+2,i)=0;
    elseif X(j+3,i)~=5
        X(j+3,i)=0;
    elseif X(j-2,i)~=5
        X(j-2,i)=0;
    elseif X(j-1,i)~=5
        X(j-1,i)=0;
    end

elseif X(j,i)==4
    X(j,i)=0;
    if X(j+1,i)~=4
        X(j+1,i)=0;
    elseif X(j+2,i)~=4
        X(j+2,i)=0;
    elseif X(j-2,i)~=4
        X(j-2,i)=0;
    elseif X(j-1,i)~=4
        X(j-1,i)=0;
    end
end
else
    X(j,i)=0;
end
end
end
end

K1=rand(4,sa)<0.7; % 2os pinakas epikalypsis
K2=rand(sb,4)<0.7;

for i=1:sa
    for j=1:4
        if K1(j,i)==0
            X(j,i)=0;
        end
    end
    if K1(j,i)==0
        X(sb-j,i)=0;
    end
end

for j=1:sb
    for i=1:4
        if K2(j,i)==0
            X(j,i)=0;
        end

        if K2(j,i)==0
            X(j,sb-i)=0;
        end
    end
end
end

```



```

end

D=zeros(sb,sa);
k=0;
ii=i;
jj=sb;
for i=1:sa
    for nd=1:5 %Normal Dist pairnei times apo 1 ews 5
        if X(sb,i)==nd    %&& X(sb-1,i)==dn
            D(sb,i)=2;
            D(sb-1,i)=2;
        end
    end
end

count=0;
for i=1:sa
    if D(sb-1,i)==2
        count=count+1;
    end
end
AA=zeros(1,count);
c=1;
for i=1:sa
    if D(sb,i)==2
        AA(c)=i;
        c=c+1;
    end
end
P=zeros(2,3*sb);
y=0;
for ii=1:sa
    y=y+1;
    PP(:, :, y)=P;
    P=zeros(2,3*sb);
    if D(sb-1,ii)==2
        y=y+1;
        kk=0;
        jj=sb;
        k1=0;
        k2=0;
        while jj>1 && kk<200
            if (X(jj-1,ii)~=0) %apo panw
                D(jj-1,ii)=2;
                %5 || X(jj-1,ii)==4 || X(jj-1,ii)==3 || X(jj-1,ii)==2||
                X(jj-1,ii)==1)
                %PMN((jj-1,ii)=X(jj-1,ii));
            %
            P(1,jj)=jj;
            %
            P(2,jj)=ii;

```

```

        jj=jj-1;

        elseif (ii<sa-1 && (X(jj,ii+1)==1|| X(jj,ii+1)==2|| X(jj,ii+1)==3||
X(jj,ii+1)==4|| X(jj,ii+1)==5) && D(jj,ii+1)~=2) %deksia
            D(jj,ii+1)=2;
            %PMN((jj,ii+1)=X(jj,ii));
            P(1,jj)=jj;
            P(2,jj)=ii;
            ii=ii+1;
        elseif (ii>1 &&(X(jj,ii-1)==5||X(jj,ii-1)==4||X(jj,ii-
1)==3||X(jj,ii-1)==2||X(jj,ii-1)==1) && D(jj,ii-1)~=2) %aristera
            D(jj,ii-1)=2;
            P(1,jj)=jj;
            P(2,jj)=ii;
            ii=ii-1;
        elseif (ii<sa && (X(jj-1,ii+1)==1|| X(jj-1,ii+1)==2|| X(jj-
1,ii+1)==3|| X(jj-1,ii+1)==4|| X(jj-1,ii+1)==5) ) %panw deksia
            D(jj-1,ii+1)=2;
            P(1,jj)=jj;
            P(2,jj)=ii;
            jj=jj-1;
            ii=ii+1;
        elseif (ii>1 && (X(jj-1,ii-1)==1|| X(jj-1,ii-1)==2|| X(jj-1,ii-
1)==3|| X(jj-1,ii-1)==4|| X(jj-1,ii-1)==5)) %panw aristera
            D(jj-1,ii-1)=2;
            P(1,jj)=jj;
            P(2,jj)=ii;
            jj=jj-1;
            ii=ii-1;
        elseif (jj>2 && (X(jj-2,ii)==1|| X(jj-2,ii)==2|| X(jj-2,ii)==3||
X(jj-2,ii)==4|| X(jj-2,ii)==5)) %tunneling
            D(jj-2,ii)=2;
            P(1,jj)=jj;
            P(2,jj)=ii;
            jj=jj-2;
        else
            kk=200;
            D(jj,ii)=5;
        end
        k1=k1+1;
        k2=k2+1;
        P(1,k1)=jj;
        P(2,k2)=ii;

    end
end
end

```

```

metri=0;% πληθος των μονοπατιων, ιδιο μεγαθος με τον PPP
for i=1:2*sb
    for ll=1:size(PP,3)

```

```

        if PP(1,i,ll)==1
            metri=metri+1;
            for i=1:2*sb
                PPP(1,i,metri)=PP(1,i,ll); %ORIZW TON (TELIKO) 3D PINAKA
monopatiwn PPP
                PPP(2,i,metri)=PP(2,i,ll); %ORIZW TON (TELIKO) 3D PINAKA
monopatiwn PPP
            end

        end
    end
end

countt=0;
for i=1:sa
    if D(1,i)==2
        countt=countt+1;
    end
end

A=zeros(1,countt);
c=1;
for i=1:sa
    if D(1,i)==2
        A(c)=i;
        c=c+1;
    end
end

e=1.60217*10^-19; %coulomb
er=1;
e0=8.8541*10^-12; % F/m
Kb=1.38*10^-23; % J/K
T=300;
s0=10^3;
b=2.2*10^10;
reciprREQ=0;
pppp=0;
recCon=0;
for ll=1:size(PPP,3)
    L=0;
    con=86;
    Rol=0;
    j1=PPP(1,1,ll);
    i1=PPP(2,1,ll);
    for i=2:2*sb
        j2=PPP(1,i,ll);
        i2=PPP(2,i,ll);
    if j2~=0 %μεχρι το j=1
        DD=[i1,j1;i2,j2];
        Dist=ppdist(DD,'euclidean');
    end
    end
end

```

```

Dist=Dist*10^-9;
r=(X(j2,i2)/2)*10^-9; %aktina,ara Diametros nanoswmatidiou/2
r1=(X(j1,i1)/2)*10^-9;% i aktina tou allou nanoswmatidiou
d=Dist-r-r1; %edge to edge distance
L=L+Dist;% to mikos tou monopatiou
if d<0
    d=0;
end
Ea=(0.5*e^2*((1/r)-(1/(r+d)))/(4*pi*er*e0);% Ea se J
Rol=Rol+exp(Dist);
con1=exp(-b*d)*exp(-Ea/(Kb*T))*s0;
con=1/((1/con)+(1/con1));
recCon=recCon+(1/con1);
i1=i2;
j1=j2;
end
PA(1,ll)=L; %pinakas aplwn apostasewn
RR(1,ll)=Rol; %o pinakas εκθετικών αποστασεων
Conduct(1,ll)=con; % o pinakas αγωγιμότητας
con_2(1,ll)=1/recCon;

A=(40*10^-9)*sa*10^-9*4;
R(1,ll)=(1/Conduct(1,ll))*(L/A);
R2(1,ll)=(1/con_2(1,ll))*(L/A);

end
reciprREQ=reciprREQ+(1/R(1,ll));

end
REQ=1/reciprREQ; %synoliki eq antistasi

Count_overlap=0;
for i=1:sa
    for j=1:sb
        if X(j,i)~=0
            Count_overlap=Count_overlap+1;
        end
    end
end
overlap=Count_overlap/(sa*sb);

clear('Y');
Y = zeros(sb,sa,3);
% Fill the color array
for idxx = 1:sb
    for idxy = 1:sa

```

```

if (X(idxx, idxy) == 0)%leyko
    Y(idxx, idxy, 1) = 1;
    Y(idxx, idxy, 2) =1;
    Y(idxx, idxy, 3) = 1;
end

if (X(idxx, idxy) == 1 ) %blue
    if D(idxx, idxy) == 2 %an einai monopati
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    else %an den einai monopoati
        X(idxx, idxy) == 1
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 1;
    end
end

if (X(idxx, idxy) == 2 ) %red
    if D(idxx, idxy) == 2
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    else
        Y(idxx, idxy, 1) = 1;
        Y(idxx, idxy, 2) = 0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
end

if (X(idxx, idxy) == 3)%cyan
    if D(idxx, idxy) ==2
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    else
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) = 1;
        Y(idxx, idxy, 3) = 1;
    end
end

if (X(idxx, idxy) == 4)%magenta
    if D(idxx, idxy) == 2
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    else
        Y(idxx, idxy, 1) = 1;

```

```

        Y(idxx, idxy, 2) = 0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 1;
        end
    end
end

if (X(idxx, idxy)==5 )%yellow
    if D(idxx, idxy) == 2
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) =0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    else
        Y(idxx, idxy, 1) = 255;
        Y(idxx, idxy, 2) = 255;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
end
end
end
end
end

```

```

imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;
axis on;
set(gca, 'xtick', (0:10:sa));
set(gca, 'ytick', (0:10:sb));

```

Αλγόριθμος αισθητήρα παραμόρφωσης

```

X=rand(sb, sa)<0.8;

```

```

D=zeros (sb, sa);
k=0;
ii=i;
jj=sb;

for i=1:sa
    if X(sb,i)==1 && X(sb-1,i)==1
        D(sb,i)=2;
        D(sb-1,i)=2;
    end
end

count=0;
for i=1:sa
    if D(sb-1,i)==2
        count=count+1;
    end
end
AA=zeros (1, count);
c=1;
for i=1:sa
    if D(sb-1,i)==2
        AA(c)=i;
        c=c+1;
    end
end

P=zeros (2, 3*sb);
y=0;
for ii=1:sa
    y=y+1;
    PP(:, :, y)=P;

P=zeros (2, 3*sb);
    if D(sb-1,ii)==2 %%%
        y=y+1;
        kk=0;
            jj=sb;
            k1=0;
            k2=0;
        while jj>1 && kk<200
            if X(jj-1,ii)==1 %apo panw
                D(jj-1,ii)=2;
                P(1,jj)=jj;
                P(2,jj)=ii;
                jj=jj-1;

            elseif (ii<sa-1 && X(jj,ii+1)==1 && D(jj,ii+1)~=2) %deksia
                D(jj,ii+1)=2;
                P(1,jj)=jj;
                P(2,jj)=ii;
                ii=ii+1;
            end
        end
    end
end

```

```

elseif (ii>1 && X(jj,ii-1)==1 && D(jj,ii-1)~=2 ) %aristera
    D(jj,ii-1)=2;
    P(1,jj)=jj;
    P(2,jj)=ii;
    ii=ii-1;
elseif (ii<sa && X(jj-1,ii+1)==1 ) %panw deksia
    D(jj-1,ii+1)=2;
    P(1,jj)=jj;
    P(2,jj)=ii;
    jj=jj-1;
    ii=ii+1;
elseif (ii>1 && X(jj-1,ii-1)==1) %panw aristera
    D(jj-1,ii-1)=2;
    P(1,jj)=jj;
    P(2,jj)=ii;
    jj=jj-1;
    ii=ii-1;
elseif (jj>2 && X(jj-2,ii)==1) %tunneling
    D(jj-2,ii)=4;
    P(1,jj)=jj;
    P(2,jj)=ii;
    jj=jj-2;
else
    kk=200;
    D(jj,ii)=5; %prasina. an diakopei to monopati.
end
k1=k1+1;
k2=k2+1;
P(1,k1)=jj;
P(2,k2)=ii;

end
end
end

```

```

metri=0;% πληθος των μονοπατιων, ιδιο μεγεθος με τον PPP
for i=1:2*sb
    for ll=1:size(PP,3)
        if PP(1,i,ll)==1
            metri=metri+1;
            for i=1:2*sb
                PPP(1,i,metri)=PP(1,i,ll);
                PPP(2,i,metri)=PP(2,i,ll);
            end
        end
    end
end
end

```

```
countt=0;
```



```

for i=1:sa
    if D(1,i)==2
        countt=counttt+1;
    end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%tension. matrix of new z coordinates

Points=zeros(sa,3);
    for j=1:sa % x ,y axis
        Points(j,1)=j;
    end
    for j=1:sb % x ,y axis
        Points(j,2)=j;
    end
    k=0;
    for j=(sb/2):sb %z axis
        Points(j,3)=1-exp(k^2);
        k=k+0.0049;
    end
    k=0;
    for j=(sb/2):-1:1 %z axis
        Points(j,3)=1-exp(k^2);
        k=k+0.0049;
    end

z_TM= Points(:,3);%ο πίνακας συντεταγμένων της Z διαστάσης.

%% PPP ο 3D πίνακας με 2X1 τα ζευγη (J,i) των κελιών του αγωγιμου
μονοπατιού και 3η διασταση το πληθος των μονοπατιών
%% ευρεση αντίστασης

e=1.60217*10^-19; %coulomb
er=1;
e0=8.8541*10^-12; % F/m
Kb=1.38*10^-23; % J/K
T=300; %
b=2.2*10^10;%1/m %b=2k
reciprREQ=0;
pppp=0;
recCon=0;
h=1.054*10^-34;
Resol=0;
R01=0.3404*10^-3;
s0=10^3; %%
    for ll=1:size(PPP,3) %ll το μεγεθος του πινακα PPP
        L=0;
        recCon=0;

```

```

    Rol=0;
    j1=PPP(1,1,ll);
    i1=PPP(2,1,ll);
    for iii=2:2*sb

        j2=PPP(1,iii,ll);
        i2=PPP(2,iii,ll);
        if j2~=0 %μεχρι το j=1
            DD=[i1,j1,z_TM(i1);i2,j2,z_TM(i2)]; %distance
between(x1,y1,z1;x2,y2,z2)
            Dist=pdist(DD,'euclidean');
            r=0.5*10^-9;%se metra %aktina nanosomatidiou%
            d=Dist*10^-9;
            Rol=Rol+exp(d);
            L=L+d;% to mikos tou monopatiou
            d=(Dist-1)*10^-9;
            Ea=(0.5*e^2*((1/r)-(1/(r+d))))/(4*pi*er*e0);
            con1=exp(-b*d)*exp(-Ea/(Kb*T))*s0;
            recCon=recCon+(1/con1);
        end

        i1=i2;
        j1=j2;
    end

    PA(1,ll)=L;
    RR(1,ll)=Rol;
    con_2(1,ll)=1/recCon;
    A=(40*10^-9)*sa*10^-9;
    R2(1,ll)=(1/con_2(1,ll))*(L/A);
    reciprREQ=reciprREQ+(1/R2(1,ll));
end
REQ=1/reciprREQ; %synoliki eq antistasi

```

```

clear('Y');
Y = zeros(sb,sa,3);
% Fill the color array
for idxx = 1:sb
    for idxy = 1:sa
        if (X(idxx, idxy) == 1)
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 0)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (D(idxx, idxy) == 3)

```

```

        Y(idxx, idxy, 1) = 100;
        Y(idxx, idxy, 2) = 255;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
    if (D(idxx, idxy) == 2)
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) = 0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
    if (D(idxx, idxy) == 4)
        Y(idxx, idxy, 1) = 1;
        Y(idxx, idxy, 2) = 0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
    if (D(idxx, idxy) == 5)
        Y(idxx, idxy, 1) = 0;
        Y(idxx, idxy, 2) = 1;
        Y(idxx, idxy, 3) = 0;
    end
    if (D(idxx, idxy) == 6)
        Y(idxx, idxy, 1) = 1;
        Y(idxx, idxy, 2) = 0;
        Y(idxx, idxy, 3) = 1;
    end
end

end
end

imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;
axis on;
set(gca, 'xtick', (0.5:1:sa));
set(gca, 'ytick', (0.5:1:sb));

```